STUDIEN
ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN KUPFERGEWINNUNGSMETHODEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

II. SEKTION DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VORGELEGT

VON

JACOB EGLI

AUS ZELL, KANTON ZÜRICH.

BEGUTACHTET VON DEN HERREN:

PROF. DR. A. WERNER,
PROF. DR. R. LORENZ.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1902.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1900/1901 und im Sommersemester 1901 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. **Richard Lorenz,**

möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und die thatkräftige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, im Juli 1901.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN HERZLICHSTER DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0018

Einleitung.

Sehr viele kupferhaltige Mineralien, welche für die Kupfergewinnung in Betracht fallen, sind Sulfide. Ein Teil des Schwefels wird beim Verhütten abgeröstet und dann durch Verschmelzen mit sauren Zuschlägen der gröfste Teil des Eisens verschlackt, so dafs der Kupferstein zurückbleibt, im wesentlichen ein Gemenge von Sulfiden des Kupfers und des Eisens. Nach dieser Anreicherung an Kupfer wird der Stein der Röst- und Reaktionsarbeit unterworfen, einem oxydierenden Schmelzen, oder dem Kupferbessemern, wobei durch einen Luftstrom, der in den geschmolzenen Kupferstein eingeblasen wird, sich Oxyde bilden, die sich dann mit den Sulfiden unter Abscheidung von Kupfer und Entweichen von schwefliger Säure verbinden. Das so erhaltene Schwarzkupfer enthält aber noch Verunreinigungen, namentlich Metalle; sowohl edle wie unedle können darin vorhanden sein. Nachdem diese durch ein oxydierendes Schmelzen, das Raffinationsschmelzen entfernt sind, wird noch das bei letzterer Operation entstandene Kupferoxyd durch ein letztes, reduzierendes Schmelzen hammergar gemacht. Die Verunreinigungen an anderen Metallen setzen, mit Ausnahme des Silbers, die Leitfähigkeit des Kupfers für den elektrischen Strom herunter, und eine Beimengung von Kupferoxyd wäre der mechanischen Bearbeitung des Kupfers hinderlich.

Es wurde schon lange versucht, mit der Elektrolyse an den verschiedenen Punkten des geschilderten Kupfergewinnungsprozesses einzusetzen, um mehr oder weniger direkt aus den Erzen oder doch aus dem Kupferstein reines Metall abzuscheiden.

Am wenigsten Schwierigkeit bietet es, blofs die Reinigung des Kupfers, die Raffination durch den elektrischen Strom ausführen zu lassen. Da das zu raffinierende Metall nur noch Bruchteile eines

Prozentes an Verunreinigungen enthält, treten im Gange der Elektrolyse nur verhältnismäfsig wenige Störungen auf. Das Problem der elektrolytischen Kupferraffination ist daher heute als gelöst zu betrachten, was von den anderen Verfahren, die weiter vorn im Kupfergewinnungsprozefs einsetzen, noch nicht gesagt werden kann, obschon in dieser Richtung sehr viele Versuche, darunter auch solche in grofsem Mafsstab, ausgeführt worden sind.

Im Jahre 1882 liefs Marchese[1] ein Verfahren patentieren, bei welchem der Kupferstein in Platten gegossen wurde. Diese Platten dienten als Anoden in schwefelsaurer Lösung, oder genauer gesagt, einer Lösung, die durch Extraktion des kupferreichsten Steins mit Schwefelsäure erhalten wurde. Bei diesem Verfahren sind also die zwei Teile der elektrolytischen Kupfergewinnung, die anodische Extraktion und die kathodische Metallabscheidung in ein und demselben Troge vereinigt. Die Kathoden, die den Steinplatten gegenüberstanden, waren Kupferbleche. Das Verfahren, das im grofsen zur Durchführung kommen sollte, wurde aber bald wegen Betriebsunregelmäfsigkeiten eingestellt.

Die bösen Erfahrungen, die mit diesen Versuchen gemacht worden waren, führten dazu, dafs man zunächst ganz davon abging, beide Operationen, die Extraktion und die Metallabscheidung, im selben Troge zu versuchen. Da die Anode beim Marcheseverfahren die Schwierigkeiten verursacht hatte, wurde die Extraktion nicht mehr elektrolytisch, sondern rein chemisch bewerkstelligt; an Stelle der Kupfersteinanoden traten unlösliche Blei- oder Kohlenanoden und die Metallabscheidung geschah wie früher. Darauf basieren die unter sich analogen Verfahren von Siemens & Halske und von Höpfner, sowie ein Verfahren von Body, das 1886 in Amerika patentiert worden war. Das erste Patent der Firma Siemens & Halske datiert vom Jahre 1886. Hier geschieht die Auslaugung des fein gemahlenen Erzes durch Ferrisulfatlösung, die sich hierbei zu Ferrosulfatlösung reduziert. Die so erhaltene Lauge kommt in die Elektrolysiergefäfse, die durch Diaphragmen in Anoden- und Kathodenraum getrennt sind; während in letzterem die Metallabscheidung erfolgt, regeneriert sich im ersteren die Extraktionslösung, indem durch den dort gebildeten anodischen Sauerstoff das Ferrosulfat wieder oxydiert wird zum Ferrisalz, worauf der Kreislauf von neuem beginnen kann.

Das Verfahren von Höpfner, mit dem sein Erfinder im Jahre

[1] D.R.P. 22429.

1888 an die Öffentlichkeit trat, beruht auf der Extraktion der Kupfererze vermittelst Kupferchlorid. Letzteres reduziert sich bei der Auslaugung zu Chlorür, das durch Salzsäure und Kochsalz oder Chlorcalcium in Lösung gehalten wird. Die Abscheidung geschieht im Prinzip ganz so wie beim Siemensverfahren; auch hier trennen Diaphragmen die Anoden- und Kathodenräume, und nach der anodischen Oxydation der Chlorürlauge durch das naszente Chlor tritt sie den Prozefs wieder von vorne an. Gegenüber dem Siemensverfahren hat das Höpfner'sche den grofsen Vorteil, dafs nach dem Faradey'schen Gesetze aus der Chlorürlauge doppelt so viel Kupfer durch den gleichen Strom abgeschieden wird wie aus der Kupfersulfatlösung; auch ist die Fähigkeit der Kupferchloridlauge, das Erz zu lösen, gröfser als die der Ferrisalzlauge. Die Diaphragmen suchte A. Coehn[1] dadurch zu vermeiden, dafs er die leichtere Chlorürlösung von der schwereren Chloridlösung dadurch trennte, dafs er sie übereinanderschichtete.

Während diese Verfahren von der ursprünglichen einfachen Elektrolyse, dem Marcheseprozefs, dadurch abweichen, dafs die Extraktion nicht im elektrolytischen Troge ausgeführt wird, suchen andere Verfahren sich dem Marchese'schen wieder zu nähern.

Im Jahre 1886 erhielt Stolp[2] in Santiago ein Patent auf folgende Arbeitsweise: Die gemahlenen Erze werden in Kästen mit Kohlenplatten gebracht, mit Kochsalzlösung oder Meerwasser getränkt, und ein Strom hindurchgeschickt. Das anodische Chlor soll die Erze chlorieren; dann wird mehr Flüssigkeit zugegeben, umgerührt und die so gewonnene Chloridlauge abgezogen; dies wird bis zur Erschöpfung der Erze wiederholt. Die Chloridlauge gelangt in die Elektrolysiergefäfse, die durch Membranen in Anoden- und Kathodenraum getrennt sind. Die Anoden bestehen aus Kohle, die Kathoden aus dünnen Kupferplatten. In den Kathodenraum gelangt die vorhin erwähnte Chloridlauge, in den Anodenraum aufser derselben noch gemahlenes Erz, das sich beim Stromdurchgang darin lösen soll.

Diese Arbeitsweise nähert sich dem Marcheseverfahren insofern, dafs wieder beide Prozesse, die Extraktion und die Metallabscheidung elektrolytischer Natur sind, sie weicht aber darin davon ab, dafs der Gesamtvorgang in zwei Trögen stattfindet, indem ja die Extraktion, wenigstens teilweise, in besonderem Gefäfse ausgeführt wird.

[1] A. Coehn u. Otto Lenz, *Zeitschr. Elektrochem.* **1895**, 25.

[2] D.R.P. 41 061.

Noch mehr der ursprünglichen Marchese'schen Arbeitsweise angenähert sind Versuche von Borchers,[1] über die er 1893 berichtet. Hierbei sind Extraktion und Metallabscheidung wieder zusammen im selben Troge; doch verwendete Borchers keine gegossenen Anodenplatten, sondern Gitterkörbe, in welche er das körnige Erz einpackt, wie dies schon Luckow[2] bei der elektrolytischen Zinkgewinnung gethan hatte. Bei dem einfachsten der beschriebenen Apparate, einem Spitzkasten, ist die Arbeitsweise im Prinzip folgende: Es stehen mehrere Apparate hinter einander. Aus einer Überlaufsrinne kommt die kupferführende Lauge in den Kathodenraum eines Apparates. Dieser besteht aus einem porösen Kasten, in dem ein Kupferblech als Kathode hängt, und dessen Poren mit Filtermaterial dicht verstopft sind, so dafs wohl die Stromlinien hindurchgehen, dafs aber fast keine Flüssigkeitszirkulation durch sie stattfindet. Durch eine Röhre unten am Kathodengefäfs tritt die kupferarm gewordene Lauge aus in den das Kathodengefäfs umgebenden Anodenraum, der mit körnigem Erz vollgepackt ist, in welches die Anodenstäbe ragen, die aus demselben Material bestehen wie das Erz. Die Lauge steigt im Anodengefäfs auf, reichert sich mit Kupfer an und fliefst oben durch die schon angedeutete Überlaufsrinne in den Kathodenraum des folgenden ebenso konstruierten Apparates. Die Zirkulation der Lauge soll namentlich die Aufgabe lösen, das Anodenmaterial stets vom Schlamme reinzuspülen. Letzterer sammelt sich unten im Anodengefäfs an und wird dort abgelassen.

Allen diesen Verfahren haften aber verschiedene Schwierigkeiten an. So berichtet Borchers in seiner schon erwähnten Arbeit[3] über Mifsstände des Marcheseverfahrens, und ebenso Ernst Cohen,[4] der die damit in der Stolberger Hütte gemachten Erfahrungen beschreibt: Wegen der Schwefelabscheidung an der Anode steigt die Betriebsspannung immer mehr, die gegossenen Platten sind sehr zerbrechlich, abbröckelnde Stücke bilden oft Kurzschlufs, und bei bleihaltigen Erzen macht sich die Polarisation sehr bemerkbar. Endlich war auch wegen der geringen Leitfähigkeit der Anodenplatten die Stromzuleitung eine ungleichmäfsige. Man kann letzteres leicht demonstrieren, wenn man in einem U-Rohr Schwefelkupferstangen, wie sie

[1] *Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* **1893**, 251 u. 269.
[2] D.R.P. 14256.
[3] *Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* **1893**, 251 u. 269.
[4] *Zeitschr. Elektrochem.* **1894**, 53.

im Handel zu haben sind, als Anoden in Schwefelsäure elektrolysiert. Wie ich öfters beobachtete, wurden die Stangen an der Oberfläche der Säure durchgefressen, da der Strom nur so weit durch das Erz geht, bis er in die Säure übertreten kann, und es findet daher die Extraktion hauptsächlich an der Niveaufläche der Säure statt. Diesem Übelstand wurde später beim Marcheseprozefs dadurch abgeholfen, dafs ein Kupferdrahtnetz in die Platten eingeschmolzen wurde.

Wie E. Cohen in seiner vorhin angeführten Arbeit weiter berichtet, wurde dann das Marcheseverfahren in Stolberg durch das Siemens'sche ersetzt. Von diesem sagt er, dafs sich die Notwendigkeit, Diaphragmen zu gebrauchen, störend bemerkbar machte, indem letztere, wie übrigens auch die Kohlenanoden, sich nicht gut bewährt hätten. Sollte die Extraktionslauge gehörig ausgenützt werden, so mufste das Erz fein gemahlen werden, was einerseits Kosten verursachte, und andererseits die Filtration der so entstehenden Schlämme oft sehr schwierig gestaltete.

Über ähnliche Übelstände beim Höpfnerverfahren erzählt Ed. Jensch.[1] Das sich entwickelnde Chlor, das eben nicht vermieden werden kann, habe sich unangenehm bemerkbar gemacht, ferner sei es nötig gewesen, die Laugen auf 40—50° zu erwärmen, und sie bei dieser Temperatur durch die Filterpressen zu jagen.

Im Anschlufs an das Höpfnerverfahren sind von Alfred Coehn und Otto Lenz[2] Untersuchungen angestellt worden über die Abscheidbarkeit der Höpfner'schen Lauge, d. h. aus Kupferchlorürlösung in Kochsalz und Salzsäure. Als Resultat ergiebt sich, dafs die Stromdichte bei der Elektrolyse 20 Amp./m² nicht überschreiten darf, und dafs für die gute Abscheidung des Kupfers am günstigsten eine Lösung ist, die im Liter 50 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung enthält, und so viel Chlorür, als man erhält, wenn man 40 ccm einer Chloridlösung (0.1 g Cu pro Kubikcentimeter) bei Gegenwart von NaCl und HCl durch Kupfer reduziert. Die Verfasser finden, dafs bei der Höpfner'schen Arbeitsweise man nicht doppelt so viel Kupfer erhält, wie im Voltameter, wie dies theoretisch der Fall sein sollte, sondern sie gelangen höchstens auf das Verhältnis 1 : 1.9. Den Grund hierfür finden sie darin, dafs stets etwas Chlorid von der Anode her zur Kathode diffundiert und dort etwas Kupfer löst.

[1] *Chem.-Ztg.* **1894**, 1906.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* **1895**, 25.

In Bezug auf die Abscheidung aus Kupferchloridlösung geben die Verfasser an, dafs sie schwieriger ist als die aus Chlorürlösungen, und dafs der Kupferniederschlag stets Chlorür enthält. Auch ein Salzsäurezusatz verbessert den Niederschlag nicht; fügt man dagegen dieselbe Molekelzahl $CuCl_2$ und NaCl zu, so soll mit oder ohne Salzsäure das ausgeschiedene Kupfer rein ausfallen. Wegen der grofsen Löslichkeit des Kupfers in der Chloridlauge konnte bei 70° nur bei hohen Stromdichten noch Kupfer niedergeschlagen werden, das dann aber schwammig war.

Bei dem früher erwähnten Verfahren von Stolp werden sich ähnliche Übelstände zeigen, wie dies bei den Verfahren von Siemens und Höpfner der Fall ist; auch hier ist im Elektrolysiergefäfs eine Reihe von Membranen vorgesehen, und vermutlich müfsten solche auch im Chloriergefäfs Anwendung finden, da sich dort sonst Metall abscheiden würde. Dann ist bei diesem Verfahren wahrscheinlich der Stromverbrauch ziemlich grofs, da ja im Chloriergefäfs Wasserstoff entwickelt wird, der durch die entstehende Polarisation schadet.

Borchers stellt in der erwähnten Arbeit[1] als Resultat seiner Untersuchungen folgende Forderungen für eine rationelle Arbeitsweise auf diesem Gebiete auf: „Von Anodenplatten mufs man ein für alle mal absehen.“ — „Es mufs zugegeben werden, dafs diesen und ähnlichen Vorschlägen (es handelt sich um die Verwendung gekörnter Erze in Körben als Anoden) viele der oben angeführten Übelstände anhaften, aber für die Verwendung von Hüttenprodukten und Erzen in mehr oder weniger grober Körnung ist doch immerhin noch einige Hoffnung vorhanden.“ — „Die Trümmer, welche die Stromarbeit hinterläfst, müssen in dem Mafse, wie die Arbeit fortschreitet, aus dem Wege geräumt werden.“

Borchers glaubt, dafs zu letzterem Zwecke nicht sowohl mechanische Rührmittel, wie sie in Form von Schrauben, rotierenden Trommeln u. s. w. vielfach vorgeschlagen worden sind, am Platze seien, als vielmehr die Verwendung zirkulierender Laugen, die fortwährend die Anoden vom Schlamme reinigen sollen.

Wie aus vorstehendem ersichtlich ist, giebt es auf dem Gebiete der elektrolytischen Kupfergewinnung aus Erzen eine Reihe von Fragen, die unaufgeklärt sind, und Herr Prof. Dr. Rich. Lorenz veranlafste mich daher, einige derselben näher zu untersuchen. Es handelte sich nicht darum, einen der genannten Prozesse speziell zu untersuchen;

[1] *Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* **1893**, 251 u. 269.

wie oben auseinander gesetzt, greifen dieselben mannigfach in einander und es wurden daher Prinzipien, die bei dem einen oder andern derselben in Frage kommen, einzeln herausgegriffen. Bei der Inangriffnahme dieser Arbeit zeigte es sich, dafs man weit davon entfernt ist, eine Theorie dieser Prozesse geben zu können, es handelt sich zunächst nur darum, die chemischen Vorgänge näher zu studieren.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile:

1. Im Anschlufs an das Marcheseverfahren: Elektrolytische Auslaugung von Schwefelkupferverbindungen mit verschiedenen Flüssigkeiten.
2. Im Anschlufs an das Höpfnerverfahren: Elektrolyse von Kupferchloridlösungen.

Die Elektrolyse von Kupferchlorürlösungen ist durch die Arbeiten von Höpfner u. Coehn und Lenz aufgeklärt worden. Wenn man aber nach dem Vorschlage der beiden letzteren Forscher, wie dies sehr wünschenswert wäre, ohne Diaphragma arbeitet, so wird stets eine Mischung von Chlorür und Chlorid eintreten, und darum soll hier die Abscheidung des Kupfers aus Chloridlösungen untersucht werden.

I. Elektrolytische Auslaugung von Schwefelkupferverbindungen mit verschiedenen Flüssigkeiten.

Zur Auslaugung wurde zunächst Kupfersulfür, Cu_2S, verwendet. Dasselbe kommt in der Natur als Kupferglanz vor, verbunden mit geringen Mengen von Eisen. Für unsere Zwecke stellten wir es künstlich dar. Es wurden Kupferspäne mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefel im Hessischen Tiegel zusammen im Windofen verschmolzen. Zur Vermeidung der Oxydation wurde eine Kochsalzdecke über das Schwefelkupfergemisch gegeben. Das so erhaltene künstliche Erz zeigt die grauschwarze Farbe des natürlichen; während letzteres ein spezifisches Gewicht von 5.5—5.8 aufweist, ergab eine pyknometrische Bestimmung für das künstliche Erz den Wert 5.6. Das so erhaltene Versuchsmaterial wurde im Stahlmörser zerkleinert und durch einen Siebsatz in verschiedene Korngröfsen gesondert. Für die Versuche wurde eine Korngröfse von 0.5—3.5 mm angewandt.

Dieses Erz gelangte in folgenden Elektrolyten zur Extraktion:

1. In Schwefelsäure. Es wurde eine Säure von dem spezifischen Gewicht 1.225 (Säure maximaler Leitfähigkeit) hierzu benutzt. Das Erz ist dabei Anode.

2. In Natronlauge. Dieselbe war $4^1/_2$ normal. Das Erz ist Kathode. Es geht der Schwefel an derselben als Ion in Lösung unter Bildung von Schwefelnatrium. Hernach wird der Rückstand in Schwefelsäure (1.225) gebracht, zur Anode gemacht und so ausgelaugt.

3. In Salzsäure. Die Extraktion geschah mit starker Säure. Sie war 5fach normal. Das Erz ist hierbei Anode.

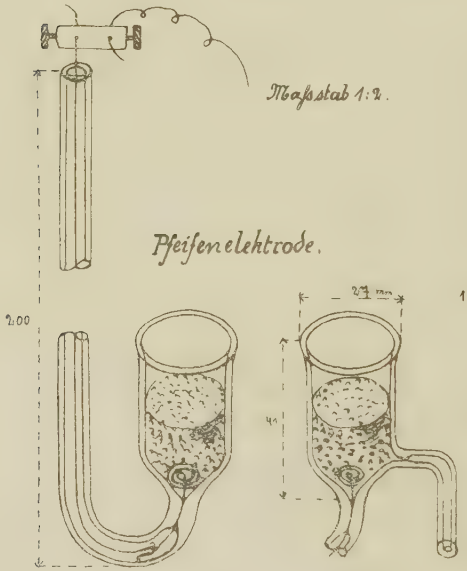


Fig. 1.

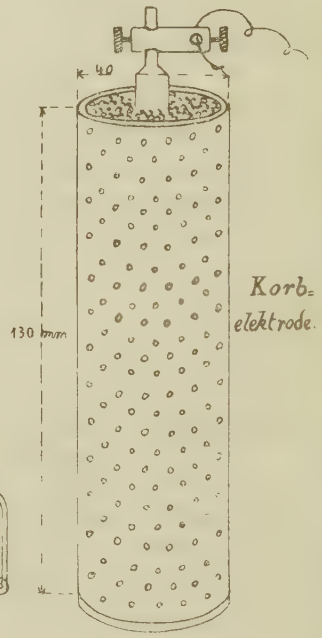


Fig. 2.

Zu den angedeuteten Versuchen dienten folgende Apparate: Die Elektrolyse wurde in einem grofsen Becherglase ausgeführt. Die Elektrode, welche das Erz enthielt, gelangte in zwei verschiedenen Formen zur Verwendung, als Pfeifen- und als Korbelektrode, Fig. 1 und 2.

Die Pfeife bestand aus einem Glasbecher, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen war. Dieser bildete am Grunde des Bechers eine Spirale. An den Becher war eine umgebogene Glas-

röhre angeschmolzen, in welcher sich der stromzuführende Kupferdraht befand. Das Erz wurde ca. $1^1/_2$ bis 2 cm hoch über die Spirale geschichtet. Bei dieser Form sammelt sich aber während der Elektrolyse eine ganz konzentrierte Lösung im Becher an. Um ein Abfliefsen derselben zu ermöglichen, vermöge ihres höheren spezifischen Gewichtes, wurde später unten ein Abzugsrohr angebracht, wie dies an der zweiten Form von Fig. 1 ersichtlich ist.

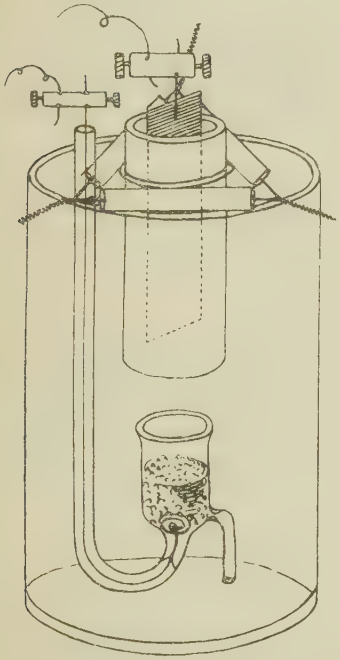


Fig. 3.

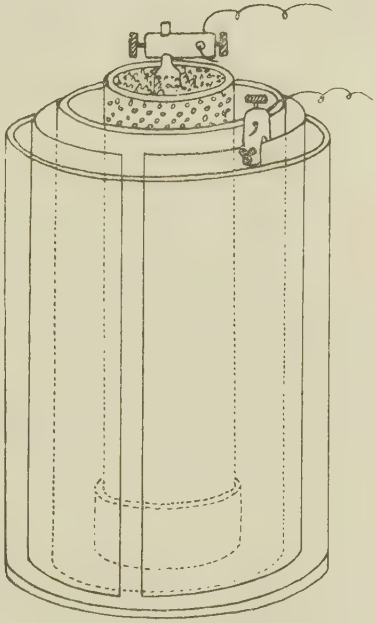


Fig. 4.

Die Korbelektrode wurde zuerst aus Celluloidgitter hergestellt, das sich mit Aceton bekanntlich leicht verkleben läfst; später wurden Porzellangitterkörbe benutzt, die von der königl. preufs. Porzellanmanufaktur in Berlin angefertigt worden waren. In den Korb kam eine Stange zur Stromzuleitung; sie bestand bei der Schwefelsäurelaugerei aus Blei, bei der Salzsäurelaugerei aus Kohle, und um diese herum wurde das Erz geschichtet, bis der Korb gefüllt war.

Diesen Erzelektroden standen Platin- oder Kupferelektroden gegenüber. Da zunächst blofs Metall extrahiert, nicht aber abgeschieden werden sollte, wurden Anode und Kathode durch ein

Thondiaphragma von einander getrennt. Die Anordnung ist aus den Figuren 3 und 4 ersichtlich.

Die meisten Versuche wurden in der Pfeife ausgeführt. Diese hat den Vorteil, dafs die Versuche mit wenig Material ausgeführt werden können, also auch in verhältnismäfsig kurzer Zeit, wenn es sich darum handelt, das Erz bis zur Erschöpfung zu extrahieren; dann kann auch der Schlamm bequem und ohne Verlust herausgenommen und zur Analyse gebracht werden. Die Korbelektrode diente dazu, um Dauerversuche in etwas grösserem Mafsstabe auszuführen, da der Korb ungefähr $^1/_2$ kg Erz fafste.

Diese Versuchsanordnung soll es ermöglichen, die Elektrolysen von folgenden Gesichtspunkten aus näher zu betrachten:

1. Allgemeiner Reaktionsverlauf.
2. Wie weit läfst sich das Erz extrahieren.
3. Wie verhält sich die Klemmenspannung des Troges im Verlauf der Elektrolyse.
4. Wie grofs ist die Stromausbeute.

Hierfür waren die extrahierten Lösungen und der zurückbleibende Schlamm jeweils zu analysieren. Das Verhalten der Klemmenspannung zu kennen, ist für den technischen Betrieb von Wichtigkeit, da die Unregelmäfsigkeiten der Spannung allein schon das Marcheseverfahren unmöglich gemacht hätten, da hierbei ein geregelter Betrieb unmöglich wird.

1. Extraktion mit Schwefelsäure.

Das Erz ist hierbei Anode. Als Elektrolyt wurde bestleitende Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.225 verwendet.

Zur Analyse des Erzes wurde in folgender Weise verfahren: Zur Kupferbestimmung wurde dasselbe in konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.40) gelöst. Es scheidet sich hierbei Schwefel ab, dieser wird abfiltriert, nachdem vorher das Säurevolumen auf ca. 15—20 ccm eingedampft war. Die Filtration geschieht in eine gewogene Platinschale, in welcher sich dann das Kupfer elektrolytisch gut bestimmen läfst. Die von Kupfer befreite Lösung gestattet noch das Eisen zu bestimmen, indem mit Ammoniak neutralisiert und Ammonoxalat zugesetzt wird, worauf das Eisen wiederum durch den Strom abgeschieden und bestimmt wird. Zur Bestimmung des Schwefels wurde das Erz in einem Königswasser von der Zusammensetzung 1 Teil Salzsäure und 3—4 Teile Salpeter-

säure (Methode von Lunge) gelöst, wobei sämtlicher Schwefel zu Sulfat oxydiert wird, das vermittelst Chlorbaryum bestimmt wurde.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Erzes:

74.3 %	Kupfer,
19.4 %	Schwefel,
5.8 %	Eisen
99.5 %.	

Freier, das heifst durch Schwefelkohlenstoff extrahierbarer Schwefel liefs sich in dem Erz keiner nachweisen.

Es wurden zuerst einige Versuche angestellt mit einer gegossenen Erzelektrode, ganz im Anschluſs an das Marcheseverfahren. Das Erz wurde in einem Porzellantiegel unter einer gegen Luftoxydation schützenden Kochsalzdecke geschmolzen, dann ein Kupferdraht hineingesteckt und erkalten gelassen. Die so hergestellte Anode wurde in einen porösen Thoncylinder gehängt und in Schwefelsäure von der erwähnten Konzentration elektrolysiert. Die Versuche waren mit den verschiedensten Stromdichten angestellt, aber stets zeigte sich dieselbe Erscheinung. Nach kurzer Zeit, während der Strom durchging, zeigte sich an der Anode ein Beschlag, der zuerst ganz fein und glatt, bei weiterem Elektrolysieren aber dick und rissig wird. Ein qualitativer Versuch durch Verbrennen auf dem Platinblech zeigte, daſs er Schwefel enthält (Geruch nach schwefeliger Säure) und durch Ferrocyankali ergab sich, daſs noch Kupfer dabei war, wenn der Rückstand in Säure gelöst wurde. Um diesen Schlamm genauer zu untersuchen, wurde ein mehrtägiger Versuch mit der eingangs erwähnten Korbanode ausgeführt und mit gekörntem Erz. Als Stromzuleitung diente bei der Anode ein Bleistab, die Kathode bestand aus zwei zylinderisch gebogenen Kupferblechen, welche das Thondiaphragma mit der Anode umschlossen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Korbinhalt herausgenommen und der so erhaltene Schlamm durch Schlämmen in drei Nummern gesondert: grober, mittlerer und feiner Schlamm. Diese drei Schlämme wurden analysiert, und zwar so, wie dies beim Erz angegeben worden ist. Hier kommt noch der Umstand hinzu, daſs von dem Bleistab der Anode her Bleisuperoxyd und Bleisulfat in den Schlamm hineinkommt, natürlich wird sich der Hauptanteil in dem feinen Schlamm finden. Ferner befindet sich freier Schwefel, natürlich auch fast nur im feinen Schlamm. Es wurde daher bei

der Analyse folgendermafsen verfahren: Der Schlamm wurde etwa bei 60° getrocknet, dann mittels Schwefelkohlenstoff durch längeres Digerieren und Stehenlassen der freie Schwefel extrahiert, und die Lösung filtriert. Bekanntlich giebt es ja auch freien Schwefel, der in Schwefelkohlenstoff nicht löslich ist, dieser würde, falls welcher vorhanden wäre, bei der Bestimmung des an Kupfer gebundenen Schwefels als solcher erscheinen. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestilliert und der zurückbleibende freie Schwefel gewogen. Der vom freien Schwefel befreite Schlamm wird hierauf bei 110° getrocknet, zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs und zur gänzlichen Entwässerung. Dann wurde er gewogen. Zu diesem Gewicht wurde dasjenige des freien Schwefels addiert, und so die Schlammmenge, die zur Analyse gelangte, ermittelt. Der getrocknete und von freiem Schwefel befreite Schlamm wurde behandelt wie bei der Erzanalyse. Beim Lösen in Salpetersäure oder dem Königswasser der angegebenen Zusammensetzung bleiben Bleisuperoxyd und Bleisulfat ungelöst. Dieser Rückstand wurde nach Fresenius mit $^1/_5$ normaler Oxalsäure behandelt, wobei sich das Bleisuperoxyd löst, während das Sulfat zurückbleibt. Letzteres wurde gewogen, es zeigte sich, dafs es nur sehr wenig ist, das meiste ist Superoxyd. Dieses wurde nach dem Lösen in Oxalsäure durch Schwefelsäure unter Alkoholzusatz gefällt und als Sulfat gewogen. Geringe Mengen von Blei, die beim Lösen des Schlammes mit in Lösung gingen, und die in metallischem Blei bestehen können, das mechanisch von der Anode abgekratzt worden war, schieden sich bei der elektroanalytischen Kupferbestimmung als Bleisuperoxyd an der Anode ab.

Die Analyse der drei Schlämme ergab folgende Resultate:

Grober Schlamm:

Freier Schwefel	0.1 %
Gebundener Schwefel . .	22.7 „
Kupfer	73.3 „
Eisen	3.3 „
Bleisuperoxyd	0.0 „
Bleisulfat	0.0 „
	99.4 %

Mittlerer Schlamm:

Freier Schwefel	1.1 %
Gebundener Schwefel . .	27.5 „
Kupfer	69.6 „
Eisen	0.7 „
Bleisuperoxyd.	1.5 „
Bleisulfat	0.0 „
	100.4 %

Feiner Schlamm:

Freier Schwefel	11.7 %
Gebundener Schwefel . .	24.0 „
Kupfer	50.1 „
Eisen	0.4 „
Bleisuperoxyd.	13.4 „
Bleisulfat	0.3 „
	99.9 %

Wie die Analysen zeigen, besteht namentlich der feine Schlamm zu etwa $^1/_{10}$ des Gewichtes aus freiem Schwefel. Schon bei der gegossenen Elektrode und auch hier zeigte es sich, dafs die Aufsenfläche der durch den Strom angegriffenen Stücke ihre Farbe verändert hatte, die Farbe ging über in den schwarzblauen Ton des CuS, des natürlich vorkommenden Covellin oder Kupferindig. Es sollte daher aus den Analysen berechnet werden, in welcher Form sich das Kupfer und der gebundene Schwefel in den drei Schlämmen befinden. Bilden wir den Quotienten aus der jeweiligen Kupfermenge und derjenigen des gebundenen Schwefels, so erhalten wir folgendes Bild. Es sei hier gleich bemerkt, dafs in den folgenden Berechnungen das Eisen nicht berücksichtigt wird, schon darum, weil jedenfalls ein Teil davon nicht geschwefelt ist, sondern beim Zerschlagen des Erzes und Pulvern hineingekommen sein mufs; es macht ja auch für das Gesamtbild nicht viel aus.

Im groben Schlamm ist . . . $\frac{Cu}{S} = 3.2$

„ mittleren „ „ . . . $\frac{Cu}{S} = 2.5$

„ feinen „ „ . . . $\frac{Cu}{S} = 2.1$

Im reinen Cu_2S ist . . . . . $\frac{Cu}{S} = 3.968$

„ „ CuS „ . . . . . $\frac{Cu}{S} = 1.984$

Im Erz ist . . . . . $\frac{Cu}{S} = 3.8$

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dafs das Erz zum gröfsten Teil aus Cu_2S besteht; der grobe Schlamm ist zum gröfsten Teil noch Cu_2S, der feine Schlamm dagegen mufs fast nur aus CuS bestehen, wenn wir vom freien Schwefel absehen.

Noch präziser übersehen wir diese Verhältnisse, wenn wir bestimmen, in welchem Verhältnis sich die Moleküle Cu_2S und CuS in den Schlämmen befinden. Dazu bilden wir uns erst die Verhältnisse.

$$\frac{\text{Kupfer}}{\text{Kupfer} + \text{geb. Schwefel}} \cdot 100$$

Grober Schlamm . $100 \cdot \frac{Cu}{Cu + S} = 76.3\,\% = c$

Mittlerer „ . „ $= 71.7\,\% = c$

Feiner „ . „ $= 67.6\,\% = c$

Erz . . . . . „ $= 79.3\,\% = c$

Cu_2S . . . . . „ $= 79.9\,\% = a$

CuS . . . . . „ $= 66.5\,\% = b$

Dann erhalten wir das prozentualische Verhältnis von Cu_2S und CuS nach folgender Gleichung, wo x die Menge CuS in Prozenten angiebt.

$$x.\ b + (100 - x)\ a = 100\ c$$

$$x = 100 \cdot \frac{b - c}{b - a} = \frac{100}{a - b} \cdot (c - b) = 7.468 \cdot (c - 66.5)\ \%\ CuS$$

So ergiebt sich:

	CuS	Cu_2S
Erz	4.1 %	95.9 %
Grober Schlamm .	26.4 „	73.6 „
Mittlerer „ . .	61.1 „	38.8 „
Feiner „ . .	91.3 „	8.7 „

Aus diesem prozentualen Verhältnis können wir leicht das Verhältnis der Moleküle CuS und Cu_2S bekommen. Bezeichnen p und q die gefundenen Prozente an CuS und Cu_2S und n ein zu suchender Faktor, so ist

$$n \cdot \left(\frac{p}{95.7} + \frac{q}{159.3} \right) = 100.$$

Hierbei bedeuten 95.7 und 159.3 die Molekulargewichte von CuS und Cu_2S

$n \cdot \frac{p}{95.7}$ ist die Anzahl der CuS-Moleküle in 100 Molek. Schlamm,

$n \cdot \frac{q}{159.3}$ „ „ „ „ Cu_2S- „ „ „ „ „

Diese Werte nach obiger Gleichung berechnet ergiebt sich:

In 100 Molekülen des Schlammes sind:

	Mol. CuS	Mol. Cu_2S
Im Erz	6.7	93.3
„ groben Schlamm . .	37.3	62.7
„ mittleren „ . .	72.4	27.6
„ feinen Schlamm . .	94.6	5.5

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dafs im feinen Schlamm unter 100 Molekülen ca. 95 Mol. CuS sind und nur 5 Mol. Cu_2S.

Der grobe Schlamm enthält nur wenig freien Schwefel, er ist zum gröfsten Teil (etwa $^2/_3$ aller Moleküle) noch Cu_2S, im feinen Schlamm ist schon ca. $^1/_{10}$ des Gewichtes freier Schwefel und von 100 Molekülen sind 95 Moleküle CuS.

Die elektrolytische Auslaugung des Cu_2S geschieht also in folgenden zwei Phasen:

$$1.\quad Cu_2S + \overset{=}{S}O_4 = CuSO_4 + CuS,$$

$$2.\quad CuS + \overset{=}{S}O_4 + CuSO_4 + S.$$

Auch über die relative Geschwindigkeit der beiden Reaktionen können wir uns aus den nach den Analysen berechneten Daten ein Bild machen.

Im groben Schlamm sind nur 0.1 % freier Schwefel vorhanden, entsprechend ca. $^1/_2$ S-Atomen in 100 Molekülen Schlamm und doch sind schon ca. $^1/_3$ aller Moleküle in CuS umgewandelt; im mittleren

Schlamm befinden sich 1.1 % freier Schwefel, entsprechend ca. 4 Atomen S in 100 Mol. Schlamm und hier sind von 100 Schlammmolekülen 72 zu CuS umgewandelt.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich: Zu Anfang der elektrolytischen Auslaugung überwiegt längere Zeit die Reaktion

$$Cu_2S + \overline{\overline{SO}}_4 = CuSO_4 + CuS,$$

es wird also anfangs verhältnismäfsig wenig freier Schwefel gebildet, sondern hauptsächlich Sulfid aus dem Sulfür, und erst allmählich setzt die Reaktion

$$CuS + \overline{\overline{SO}}_4 = CuSO_4 + S$$

stärker ein.

Dies wird auch durch einen anderen Versuch bestätigt, bei welchem 0.8 % freier Schwefel gefunden wurde, und das Verhältnis $\frac{Cu}{Cu + \text{geb. } S} = 71.5\,\%$. Dieser Versuch wurde in der Pfeifenelektrode ausgeführt, und der Gesamtschlamm analysiert. Vergleichen wir ihn mit den Schlämmen des Korbversuches, so finden wir, dafs er ziemlich genau die Zusammensetzung des Mittelschlammes hat, bei letzterem ist $\frac{Cu}{Cu + \text{geb. } S} = 71.7$; in diesen beiden Versuchen ist also die Menge des freien Schwefels ungefähr dieselbe, 0.8 % und 1.1 %, und ebenso das Verhältnis der CuS- und Cu_2S-Moleküle, ungefähr 72 : 27.

Es könnte hier eingewendet werden, dafs dieser Schlufs darum nicht richtig zu sein brauche, weil ja im Schlamm sich vielleicht gar nicht mehr aller gebildete freie Schwefel vorfinden werde, da ja solcher durch den anodischen Sauerstoff in Schwefelsäure übergeführt werden könnte, wie letzteres von J. Bernfeld[1] für hohe Stromdichten angegeben wird.

Dafs dies in den beiden angegebenen Versuchen nicht der Fall ist, das heifst, dafs hier nur ganz wenig Schwefel oxydiert werden konnte, zeigt ein später angestellter Versuch mit etwas höherer Stromdichte ca. 5 Amp./dm².[2] Hierzu war ein später hergestelltes Erz benutzt worden von der Zusammensetzung:

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **25**, 46.

[2] Wenn von Stromdichte gesprochen wird, so bezieht sich diese bei der Pfeifenelektrode auf den Querschnitt der Pfeife als Stromfläche, beim Korb auf die Mantelfläche.

Kupfer	78.1
Schwefel	21.1
Eisen	1.1
	100.3

Es wurde einige Zeit elektrolysiert und dann der Schlamm analysiert. Es ergab sich folgende Zusammensetzung desselben:

Freier Schwefel . . .	2.9 %
Gebundener Schwefel. .	27.3 „
Kupfer	68.3 „
Eisen	1.0 „
	99.5 %

Die angewandte Erzmenge betrug 14.15 g. Durch Vergleichung der beiden Analysen läfst sich feststellen, ob Schwefel oxydiert worden ist oder nicht; ist letzteres nicht der Fall, so mufs die Menge desselben im Erz und im Schlamm dieselbe sein. Der Schlamm war nicht gewogen worden, da der Versuch nicht zur Entscheidung dieser Frage angestellt worden war. Wir können aber aus der bekannten Erzmenge und den beiden Analysen berechnen, wieviel sein Gewicht betragen mufs, da nur Kupfer extrahiert wurde, und wie wir vorläufig annehmen wollen, kein Schwefel wegoxydiert wurde, bezeichnet x die extrahierte Kupfermenge, so gilt die Gleichung

$$14.15 \cdot 0.7806 = (14.15 - x) \cdot 0.6825 + x; \; x = \frac{14.15 \cdot 0.0981}{0.3175} = 4.371 \text{ g}.$$

Also mufs das Gewicht des Schlammes betragen 9.78 g. Nun berechnen wir die Schwefelmenge im Erz und im Schlamm.

Im Erz sind $14.15 \cdot 0.2108 = 2.983$ g Schwefel.

Im Schlamm sind $9.78 \cdot (0.2731 + 0.0280) = 2.944$ g Schwefel.

Die im Schlamm gefundene Schwefelmenge stimmt also mit derjenigen im Erz; bei einem anderen Versuch berechnet sich, dafs ca. 10 % des Schwefels oxydiert wurden. Jedenfalls wird unter den angewandten Bedingungen (H_2SO_4 1.225 und Stromdichte unter 5 Amp./dm^2 keine beträchtliche Menge des freien Schwefels oxydiert.

Es wurden auch Versuche in der Pfeife mit längerer Dauer angestellt, wobei sich die Menge des freien Schwefels im Schlamm stark anreicherte; so ergab z. B. bei einem Versuch der Schlamm die Zusammensetzung:

Freier Schwefel	54.8 %
Gebundener Schwefel	20.9 „
Kupfer	24.9 „
Eisen	0.0 „
	100.6 %

Mehr als die Hälfte des Schlammes ist hier freier Schwefel. Wahrscheinlich ist die Zahl etwas zu niedrig, das heifst, es wurde wahrscheinlich etwas zu wenig Schwefelkohlenstoff zur Extraktion zugegeben, um allen freien Schwefel wegzunehmen, denn wie sich nachher bei der Berechnung herausstellte, liegt hier das Verhältnis $\frac{\text{Cu}}{\text{geb. S}}$ tiefer als für CuS, was nur so erklärlich ist; wenn wir nicht die Annahme machen wollen, dafs sich hier höher geschwefelte Verbindungen als CuS bilden können.

Die Erscheinungen während der Elektrolyse sind folgende: Der abgeschiedene Schlamm setzt sich auf der Anode fest und bildet einen immer gröfser werdenden Übergangswiderstand, so dafs die Klemmenspannung des Troges beständig steigt. Es mag hier ein Versuch mit der gegossenen Erzanode angeführt werden:

Amp.	Volt	Zeit
0.5	1.8	4^h 25′
0.5	2.6	4^h 37′
0.5	2.5	4^h 50′
0.1	5.0	5^h 10′

Dieser Versuch war mit einer 8 Voltbatterie durchgeführt worden. Nun wurde eine 24 Voltbatterie eingeschaltet:

Amp.	Volt	Zeit
0.5	16.24	5^h 15′
1.0	11.1	5^h 20′

Die Stromstärke steigt rasch, die gröfsere Batterie hatte also die Schlammisolation durchbrochen; es wurde wieder die 8 Voltbatterie eingeschaltet:

Amp.	Volt	Zeit
0.5	2.2	5^h 29′
0.1	4.9	5^h 40′

Der Übergangswiderstand hat sich also wieder gebildet und es wurde nochmals die 24 Voltbatterie eingeschaltet, bei 0.5 Amp. war die Spannung 14.3 Volt, nach einiger Zeit konnte wieder mit der kleinen Batterie gearbeitet werden, nachdem die grofse Batterie die Schlammisolation durchbrochen hatte.

Bei den Versuchen mit gekörntem Erz bildet sich dieser Übergangswiderstand ebenfalls, nur dauert es dort längere Zeit, weil die vom Strom angegriffene Oberfläche viel gröfser ist, auf welche sich auch der Schlamm verteilen mufs.

Wird bei der gegossenen Elektrode der Schlamm, der sich im feuchten Zustande leicht entfernen läfst, abgebürstet, so geht die Spannung wieder auf ihren ursprünglichen Wert herunter, und die Stromstärke steigt. Es wurde versucht, ob höhere Stromdichte die Isolation bezw. den Ubergangswiderstand verhindern könnte. Dies war nicht der Fall. Auch bei einer Stromdichte von 70 Amp./dm² ging in der Pfeifenanode bei 24 Volt Spannung nach $2^1/_2$ Stunden kaum mehr ein Strom durch, den das Ampèremeter anzeigte, während anfangs bei 6 Volt Spannung 2 Ampère durch den Trog gingen. Hierbei war, um den Einfluſs der Temperatur zu ermitteln, die letztere konstant auf 8—10° gehalten worden. Als nun nach 25 Minuten die Isolation immer noch nicht durchbrochen war, wurde um den Trog heifses Wasser fliefsen gelassen. Sowie die Temperatur gegen 20° ging, begann das Ampèremeter wieder einen Ausschlag zu zeigen, und bei noch weiterer Steigerung der Temperatur stieg die Stromstärke rasch auf 3 Ampère; hierbei war die Temperatur 26°. Bei einem anderen Versuch in der Pfeifenanode mit einer Stromdichte von 15 Amp./dm² war bei $7^1/_2{}^0$ und 24 Volt Spannung während 20 Minuten kein meſsbarer Strom mehr durchgegangen. Es wurde wiederum durch Umspülen mit heifsem Wasser die Temperatur des Bades erhöht. Sobald letztere auf 15° gestiegen war, begann Strom durchzugehen und dieser kam rasch auf 5 Amp. Auf 0.5 Amp. hinunterreguliert, betrug die Spannung nur ca. $2^1/_2$ Volt, wie zu Beginn der Elektrolyse.

Aber auch bei hohen Stromdichten und Temperaturen bis 40° und noch darüber bleibt während der Elektrolyse die Spannung nicht so konstant, wie dies für einen geordneten technischen Betrieb erforderlich wäre.

Es wurde versucht, ob der Verlauf in dieser Beziehung günstiger würde, falls sich an der Anode Uberschwefelsäure bildet. Nach

den Arbeiten von Elbs[1] sind für die Entstehung von Überschwefelsäure an der Anode folgende Bedingungen günstig: Grofse Stromdichte, niedrige Temperatur, eine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.450.

Wie wir gesehen, begünstigt tiefe Temperatur die Isolation. Dies zeigte sich auch bei Anwendung dieser Säure. Wurde mit Eis gekühlt, so ging fast kein Strom durch den Trog, wurde erwärmt, so stieg derselbe wieder an und es liefs sich deutlich SO_2 an der Anode am Geruche konstatieren. Bei dieser stärkeren Säure und hoher Stromdichte scheint sich also thatsächlich etwas von dem vorhandenen Schwefel zu oxydieren. Wegen der zur Bildung der $H_2S_2O_8$ erforderlichen niedrigen Temperatur kann diese keine günstige Einwirkung auf den Spannungsverlauf haben.

Was endlich die Stromausbeute anbetrifft, so ist zu sagen, dafs sie bei Anwendung der gegossenen Elektrode höher ausfällt, als bei gekörntem Erz. Erstere ging bis gegen 90%, während bei den Versuchen in der Pfeife nicht mehr als 40% erhalten wurden.

Die Stromausbeute bleibt aber im Laufe der Elektrolyse nicht konstant, sondern sie sinkt, je mehr Schlamm sich in der Anode anreichert. So ergab sich bei einem Versuch mit der Pfeifenanode

nach 12.34 Amp.-Stunden nur noch 23.7% Stromausbeute
„ 38.11 „ „ „ „ 12.2 „ „
„ 60.90 „ „ „ „ 4.2 „ „

Zusammenfassung der Untersuchungen über die Schwefelsäure.

Das Verhalten von Schwefelkupfer als Anode in Schwefelsäure ist, abgesehen von den Erfahrungen der Technik beim Marcheseprozefs, bisher nur durch die im Ostwald'schen Laboratorium ausgeführte Arbeit von Bernfeld bekannt geworden.

Bernfeld bezeichnet es folgendermafsen:

Sulfide als Anode in saurer Lösung: Das Metall geht in Lösung, der Schwefel bleibt bei kleinen Stromdichten an der Anode hängen, bei grofsen oxydiert er sich zu Schwefelsäure.

Durch unsere Untersuchungen erscheint das Verhalten des Schwefelkupfers nun völlig aufgeklärt. Es gestaltet sich folgendermafsen:

---

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 417 u. 468.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen:

$$1.\quad Cu_2S + \overline{\overline{S}}O_4 = CuS + CuSO_4,$$

$$2.\quad CuS + \overline{\overline{S}}O_4 = CuSO_4 + S.$$

Am Anfang der Reaktion geht fast nur die erste Reaktion vor sich. Durch den gebildeten Schwefel entsteht ein Übergangswiderstand. Bei technisch denkbaren Stromdichten (es wurden bis 30 Amp./dm² angewendet) liefs sich der Schwefel bei Anwendung von bestleitender Schwefelsäure (1.225) nicht oxydieren.

2. Extraktion mit Natronlauge.

Wie wir bei der Schwefelsäureextraktion gesehen haben, bildet der auf dem Erz an der Anode sich ablagernde Schlamm ein Hindernis für einen regelmäfsigen Verlauf der Elektrolyse. Da der Schwefel einen Hauptbestandteil des Schlammes bildet, so wäre es vorteilhaft, ihn zu entfernen. Die Entfernung desselben kann nach folgenden drei Arten geschehen: 1. mechanisch, und zwar entweder durch zirkulierende Elektrolyte, wie dies Borchers in seinen eingangs erwähnten Arbeiten gethan hat, wobei diese Flüssigkeiten die Elektrode abspülen sollen, oder durch mechanische Rührvorrichtungen, wie Schrauben oder rotierende Trommeln, wie solche für elektrolytische Erzverarbeitung im allgemeinen durch mehrere Patente geschützt sind.[1]

Ein zweites Mittel, den Schwefel zu entfernen, ist ein chemisches, nämlich die Oxydation desselben durch gebildete Anionen. Dafs der aus Schwefelsäure erzeugte Sauerstoff dies wenigstens unter den gewählten Bedingungen nicht zu thun im stande ist, geht aus dem früher Gesagten hervor. Auf die Wirkung des Chlors an der Anode in Bezug auf die Oxydation des Schwefels werden wir später noch zu sprechen kommen.

Nun läfst sich als weiteres Mittel zur Entfernung des Schwefels, der durch die Thätigkeit des Stromes entstanden ist, der elektrische Strom selbst anwenden.

Machen wir das Erz zur Kathode, z. B. in Natronlauge, so geht der Schwefel als Ion in Lösung. Die Kupfergewinnung würde dann in zwei Prozesse zerfallen: Erstens in die kathodische Laugerei,

[1] D.R.P. 45774, 1887; D.R.P. 38774, 1886.

um den Schwefel wegzubringen, wobei in der Technik wahrscheinlich Natriumsulfat als Elektrolyt verwendet würde. Die Vorgänge dabei wären folgende: Das Natrium an der Kathode bildet Schwefelnatrium, welches in Lösung geht. An der Anode, wohin das SO_4-Ion wandert, bildet sich Schwefelsäure. An der Berührungsstelle der beiden entstandenen Körper, Schwefelnatrium und Schwefelsäure, würde sich Schwefelwasserstoff bilden, der fortginge. So würde also der Schwefel als Schwefelwasserstoff entfernt und der Elektrolyt würde sich stets regenerien. Durch geeignete Rührvorrichtungen würde der Vorgang beschleunigt, da sich dann stets wieder neue Mengen Schwefelnatrium und Schwefelsäure umsetzten.

Wäre aller Schwefel weggelaugt, so liefse man die Sulfatlauge abfliefsen und Schwefelsäure zufliefsen, der Strom würde kommutiert und nun das Kupfer, das sich gebildet hätte, anodisch weggelaugt. Da sich noch von der kathodischen Laugerei her Schwefelnatrium im Schlamme befinden würde, müfste letzterer vor Stromschlufs einige Zeit mit Säure versetzt werden, damit der Schwefel als Schwefelwasserstoff entweichen kann. Thäte man dies nicht, so würde es nachher beim Stromdurchgang geschehen, und der Schwefelwasserstoff würde dann einen Teil des schon extrahierten Kupfers wieder fällen, wodurch die Anfangsstromausbeute wesentlich herabgesetzt würde.

Hätten wir reines Cu_2S zu extrahieren, und nehmen wir an, die Stromausbeute betrage beim kathodischen und anodischen Prozefs gleich viele Prozente, so würden wir gerade halb so viel Strom brauchen, um den Schwefel kathodisch wegzulaugen, als wir nachher nötig haben zur Extraktion des beim vorigen Vorgang gebildeten metallischen Kupfers; denn immer, wenn ein Äquivalent Schwefel als Ion in Lösung geht, so bleiben aus dem Cu_2S zwei Äquivalente an Kupfer in metallischer Form zurück. Es ergiebt sich also dadurch, dafs wir der anodischen Kupferextraktion erst eine kathodische Schwefelextraktion vorangehen lassen, ein Mehrverbrauch an Strom um 50 %. Oder mit anderen Worten: In dem oben angegebenen abwechselnden Betrieb von kathodischer und anodischer Auslaugung müfste erstere stets nur halb so lange Zeit in Anspruch nehmen, wie letztere.

Hierbei ist als Erz reines Cu_2S vorausgesetzt. Im technischen Betriebe ist aber diese Voraussetzung nicht erfüllt, indem in den häufigst vorkommenden Erzen, die geschwefelte Kupferverbindungen sind, dem Kupferkies $Cu_2S.Fe_2S_3$ und dem Buntkupfererz $3Cu_2S$.

Fe_2S_3 ganz beträchtliche Eisenmengen sich vorfinden. Da hier das Eisen ebenfalls an Schwefel gebunden ist, so müfste bei der kathodischen Laugung auch dieser Schwefel extrahiert werden, wodurch sich der Stromverbrauch bei der kathodischen Laugung beträchtlich vermehren würde. Hieraus ist ersichtlich, dafs eine solche abwechselnde Arbeitsweise, bestehend aus kathodischer und nachheriger anodischer Auslaugung nur bei kupferreichen Erzen denkbar ist, während dagegen z. B. bei kupferführenden Pyriten, die davon meist nur wenige Prozente enthalten, allzuviel Strom zur Schwefelextraktion gebraucht würde.

Um den Verlauf der kathodischen Extraktion zu untersuchen, wurden in der Pfeife eine Reihe von Versuchen angestellt. Der Pfeife, die also Kathode war, stand ein Platinblech als Anode gegenüber. Dieses wurde in eine poröse Thonzelle gesteckt, damit der anodische Sauerstoff keine oxydierende Wirkung auf das gebildete Schwefelnatrium ausüben könne. Als Elektrolyt bei diesen Versuchen diente nicht Natriumsulfat, da ja hierbei der Schwefel gröfstenteils entweicht in Form von Schwefelwasserstoff, sondern Natronlauge, wobei der Schwefel als Schwefelnatrium in Lösung bleibt und leicht bestimmt werden kann. Die angewendete Lauge war 4.5 normal.

Da die jeweils verwendete Erzmenge, also auch die darin enthaltene Schwefelmenge nur gering, das Volumen der Natronlauge dagegen grofs war, konnte angenommen werden, dafs sich keine Polysulfide bilden werden, sondern dafs aller Schwefel als NaSH in Lösung geht. In diesem Falle kann der Schwefel leicht durch Titration ermittelt werden, indem man die zur Titration benutzte Laugenmenge erst gehörig verdünnt (je 5 ccm der Lauge wurden zu 200 ccm verdünnt), dann mit Essigsäure ansäuert, wobei Schwefelwasserstoff gebildet wird, der jedoch der grofsen Verdünnung wegen nicht oder nur in Spuren entweicht. Dann titriert man mit $^1/_{100}$ *n* Jodlösung, am besten so, dafs man mit $^1/_{100}$ *n* Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Zuerst wurde nun versucht, ob man auf diese Weise die Menge des als Ion in Lösung gegangenen Schwefels genügend genau bestimmen könne. Zu diesem Zwecke wurde in der Pfeife ein mehrtägiger Versuch in Gang gesetzt, es wurden 15 g Cu_2S kathodisch ausgelaugt. Das hierbei verwendete Erz zeigte folgende Zusammensetzung:

Kupfer	78.1 %,
Schwefel	21.1 „
Eisen	1.1 „
	100.3 %

Hierin ist das Verhältnis von Schwefel und Kupfer $\frac{S}{Cu} = 0.27$.

Nach der Elektrolyse wurde der Schlamm, der sich beim Trocknen stark oxydiert, analysiert und darin ebenfalls das Verhältnis von Schwefel und Kupfer bestimmt. Hier ergab sich $\frac{S}{Cu} = 0.12$. Ferner wurde der Schwefel der Extraktionslauge titriert. Es wurden gefunden 1.6795 g Schwefel. Aus den angegebenen Daten, d. h. der angewendeten Erzmenge von 15 g, und den Verhältnissen von Schwefel und Kupfer im Erz und Schlamm läfst sich berechnen, wieviel Schwefel extrahiert worden ist. Da bei der Elektrolyse die Kupfermenge nicht geändert wird im kathodischen Erz, so erhalten wir die extrahierte Schwefelmenge in Prozenten des im Erz vorhandenen Schwefels, indem wir die Schwefelmenge, die auf einen Gewichtsteil Kupfer kommt, beim Schlamm von dem analog erhaltenen Wert beim Erz subtrahieren, diese Differenz durch den Minuenden dividieren und das Ganze noch mit 100 multiplizieren, also extrahierter Schwefel in Prozenten des Schwefels im Erz

$$= \frac{\frac{S_1}{Cu_1} - \frac{S_1}{Cu_2}}{\frac{S_1}{Cu_1}} 100 = \frac{0.27 - 0.12}{0.27} \cdot 100 = 55{,}5\,\%.$$

Nach den Analysen von Erz und Schlamm mufs also 55.5 % des Schwefels extrahiert worden sein; vergleichen wir diesen Wert mit dem durch Titration ermittelten. In 15 g Erz sind nach der Analyse enthalten $15 \cdot 0.2108 = 3.1620$ g Schwefel; die Titration ergab 1.6795 g Schwefel, das giebt in Prozenten $100 \cdot 1.6795 : 3.1620 = 53.1\,\%$.

Der durch Titration erhaltene Wert ist also um 2 bis 3 % zu klein, so viel von dem Schwefel des Natriumsulfids wurde also durch den Luftsauerstoff oder auch durch etwelchen trotz der schützenden Thonzelle von der Anode herkommenden Sauerstoff oxydiert.

Der Einfachheit wegen wurde diese Bestimmungsmethode des extrahierten Schwefels beibehalten, um die Stromausbeuten an Schwefel bei der kathodischen Auslaugung zu bestimmen; doch ist nach dem Gesagten ersichtlich, dafs diese Werte stets um einige Prozente zu niedrig ausfallen werden. Für die Vergleichung der verschiedenen Stromausbeuten thun diese Ungenauigkeiten nichts zur Sache.

Wenn ein Versuch in Gang gesetzt wird, so steigen bald nach Stromschluſs schwarzbraune Schlieren in dem Elektrolyten auf. Dem Aussehen nach zu schlieſsen, konnte es CuS sein. Um dies genauer zu prüfen, wurde etwas von dem verwendeten Erz in die zur Elektrolyse gebrauchte Natronlauge (4.5 *n*) gebracht, und ohne Strom einige Zeit stehen gelassen. Giebt man hierauf Schwefelnatrium hinzu, so bilden sich dieselben schwarzbraunen Wolken, wie sie zu Beginn der Elektrolyse beobachtet worden waren. Der Vorgang ist also der, daſs sich etwas von dem Erz in der starken Lauge löst, und dieses gelöste Kupfer wird dann bei Beginn der Elektrolyse als CuS gefällt. Läſst man das Erz längere Zeit mit der Lauge stehen, so färbt sich die letztere bläulich.

Während der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt gelbbraun, und der Schlamm in der Pfeife nimmt mehr und mehr metallische Beschaffenheit an. So waren in dem oben angeführten Beispiel 55 % Schwefels extrahiert worden, wobei das Verhältnis von Kupfer zu Schwefel von 3.7 auf 8.3 gestiegen war. Während der Elektrolyse ist der Schlamm durchsetzt von hellroten Partien von metallischem Kupfer, beim Auswaschen und Trocknen aber oxydiert sich der Schlamm an der Luft und wird braun. So zeigte z. B. ein so erhaltener Schlamm folgende Zusammensetzung:

Kupfer . . .	88.6 %
Schwefel . . .	6.3 „
Eisen	1.5 „
	96.4 %
Rest: Sauerstoff . . .	3.6 „
	100.0 %

Die fehlenden 3.6 % sind als Sauerstoff in Rechnung zu setzen, der sich mit dem fein verteilten metallischen Kupfer verbunden hat. Rechnen wir das an Schwefel gebundene Kupfer ab, so ergiebt sich, da der Schlamm aufser aus Kupfer nur noch aus Cu_2S bestehen kann, und da in Cu_2S ein Teil Schwefel 3.968 Teile Kupfer bindet, daſs 25.0 % Kupfer an Schwefel gebunden sind. Es befanden sich also in diesem Schlamme noch $88.6 - 25.0 = 63.6$ % metallisches Kupfer. Da beim Trocknen des Schlammes 5.6 % Sauerstoff hinzugetreten sind, so zeigt sich, wenn wir in Rechnung ziehen, daſs bei der Bildung von Kupferoxydul 1 g Kupfer 0.126 g Sauerstoff bindet, daſs zur Oxydation von sämtlichem metallischen Kupfer zu Oxydul

8.0 % Sauerstoff nötig wären, und dafs somit im Schlamm fast die Hälfte (45 %) des metallischen Kupfers beim Auswaschen und Trocknen oxydiert wurden.

Die Klemmenspannung des Troges beibt während dieser kathodischen Extraktion sehr konstant, im Gegensatz zu der anodischen Erzextraktion mit Schwefelsäure. Als Beleg dafür mag folgender Versuch gelten:

Datum	Zeit	Amp.	Volt	Temperatur der Kathode
21./I.	10^h 30′	Strom geschlossen		
21./I.	10^h 45′	0.1	3.0	10°
21./1.	11^h 15′	0.1	3.0	
21./I.	3^h	0.1	2.9	
22./I.	9^h 5′	0.1	3.0	
22./I.	2^h 30′	0.1	3.1	16°
23./I.	8^h 45′	0.1	3.1	
23./I.	4^h	0.1	3.1	
24./I.	10^h	0.1	3.1	15°
25./I.	3^h 30′	0.1	3.1	
28./I.	9^h	0.1	3.1	Strom unterbrochen

Es wurden die Anfangsstromausbeuten an extrahiertem Schwefel bestimmt. Für verschiedene Stromdichten wurde gefunden:

Stromdichte:		Anfangsstromausbeute:
35	Amp./100 ccm	22,57 %
3.5	„	44.00 „
0.35	„	56.10 „
0.035	„	72.78 „

Diese Stromausbeuten beziehen sich auf den Zeitpunkt, wenn jeweilen 0.1 Ampère-Stunden pro Gramm Erz durch den Trog gegangen waren.

Aus den angeführten Zahlen ist ersichtlich, dafs die Stromausbeute mit steigender Stromdichte abnimmt. Die Stromausbeute an in Freiheit gesetztem metallischen Kupfer ist aus dem weiter vorn erörterten Grunde stets das Doppelte der angegebenen Prozentzahlen.

Durch öftere Titration des Schwefels im Verlaufe einer und derselben Elektrolyse konnte die Abhängigkeit der Stromausbeute

von der Zeit ermittelt werden. Es zeigte sich, dafs die Stromausbeute mit der Zeit abnimmt.

Dies zeigt folgender Versuch:

Ampère-Stunden	Stromausbeute an Schwefel
0.618	44.5 %
2.567	22.0 „
4.234	15.45 „
6.702	11.21 „
8.973	8.88 „
9.383	8.86 „

Hierbei waren dann 70 % sämtlichen Schwefels extrahiert.

Der Grund der Abnahme der Stromausbeute mit der Zeit wird folgender sein: An der Kathode bildet sich nach und nach immer mehr und mehr metallisches Kupfer. Die Natriumionen, die an solche metallisch gewordenen Stellen kommen, finden hier keinen Schwefel mehr, so bilden dort unter Wasserstoffentwickelung wieder Natronlauge. Es nimmt die Stromausbeute an Schwefel um so mehr ab, als sich an der Kathode schon metallisches Kupfer gebildet hat.

Der so kathodisch ausgelaugte Schlamm wurde nun erst mit Schwefelsäure gewaschen, um das darin befindliche Schwefelnatrium zu entfernen. Dann wurde Schwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit (spez. Gew. 1.225) zugegeben, die Pfeife zur Anode gemacht und nun das Kupfer extrahiert, Hierbei zeigt sich, dafs die Klemmenspannung des Troges gut konstant bleibt, ähnlich wie bei der kathodischen Extraktion, solange noch metallisches Kupfer im Schlamm sich befindet.

So ergab ein Versuch in der Pfeife:

Datum	Zeit	Amp.	Volt
25./II.	12^h 30′	0.1	2.8
25./II.	2^h 30′	0.1	2.9
25./II.	5^h 30′	0.1	3.1
26./II.	9^h 20′	0.1	3.1

Ein anderer Versuch in einem gröfseren Apparat ergab:

Datum	Zeit	Amp.	Volt
25./II.	12^h 30′	0.1	0.6
25./II.	2^h 30′	0.1	0.7
25./II.	5^h 30′	0.1	0.7
26./II.	9^h 20′	0.1	0.7

Während bei der direkten Erzauslaugung mit Schwefelsäure die Spannung sehr grofsen Schwankungen unterworfen ist, sind letztere relativ klein, wenn man zuerst den Schwefel des Erzes kathodisch weglaugt.

Es wurde nun die Stromausbeute bestimmt. Da sich metallisches Kupfer im Schlamme befindet, so sollte dieselbe hoch ausfallen. Es zeigte sich aber, dafs sie kaum über 60% ging, wenn der Schlamm, noch beträchtliche Mengen von unzersetztem Cu_2S enthielt. Um zu sehen, ob die schlechte Stromausbeute vielleicht von der schwammigen Beschaffenheit des im Schlamme vorhandenen metallischen Kupfers herrühre, wurde aus Kupfervitriollösung durch Zinnstücke Schwammkupfer niedergeschlagen und dieses elektrolysiert, es ergab 100% Stromausbeute, wurde aber dazu ungefähr dieselbe Menge Cu_2S gegeben und wieder elektrolysiert, so ging die Stromausbeute auf 70% herunter, danach bedingt also die Anwesenheit von noch unzersetztem Cu_2S im Schlamm eine Erniedrigung der Stromausbeute. Es wäre also im Interesse des anodischen Prozesses möglichst viel von dem Schwefel wegzulaugen, dem steht aber hindernd im Wege, dafs bei der kathodischen Auslaugung die Stromausbeute um so mehr sinkt, als sich schon metallisches Kupfer in dem kathodisch gelaugten Schlamme angereichert hat. Was also die Stromausbeute beim einen Prozefs steigen macht, erniedrigt sie beim andern und umgekehrt.

Zusammenfasung der Versuche über Natronlauge.

Uber das Verhalten von Schwefelmetallen in alkalischer Lösung liegen ebenfalls Angaben von Bernfeld vor. Er sagt: Sulfide als Kathode in alkalischer Lösung: Der Schwefel geht als Ion in Lösung, Bildung von Schwefelalkali; der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück.

Die vorliegenden Unteruchungen bestätigen dies.

Es bildet sich hier keinerlei Übergangswiderstand aus und die Spannung schwankt daher, wie gezeigt wurde, während der Elektrolyse nur wenig.

3. Extraktion mit Salzsäure.

Bei der alkalischen Auslaugung war der Schwefel, der störend auf den Kupfergewinnungsprozefs einwirkt, durch den elektrischen Strom entfernt worden, indem er an der Kathode als Ion in Lösung

gebracht wurde. Bei der Extraktion mit Schwefelsäure hingegen sollte der Schwefel auf chemischem Wege unschädlich gemacht werden und zwar so, dafs der anodische Sauerstoff ihn oxydieren sollte. Wie wir gesehen haben, erfüllt letzterer aber die Erwartungen nicht, die wir in dieser Beziehung an ihn gestellt hatten, und es soll nun versucht werden, ob sich nicht das Chlor hierin als wirksamer erweist.

Zur Elektrolyse diente fünffach normale Salzsäure. Um uns ein Bild über die Angreifbarkeit des Schwefelkupfers durch Chlor und durch die angewandte Salzsäure zu machen, wurde folgender Versuch ausgeführt: In zwei gleichgrofse Bechergläser wurde auf den Boden Schwefelkupfer geschichtet, und die Gläser mit der fünffach normalen Salzsäure gefüllt. In das eine der beiden Gläser wurde aus einem Chlorentwickler Chlorgas eingeleitet. Beide Gläser wurden längere Zeit stehen gelassen und hierauf die Kupfermenge bestimmt, die in Lösung gegangen war. Es zeigte sich folgendes Verhältnis:

Die Salzsäure hatte gelöst:

Nach $7\,^1/_2$ Stunden 0.0038 g Cu.
„ 67 „ 0.026 „ „

Salzsäure und Chlor zusammen hatten gelöst:

Nach $7\,^1/_2$ Stunden 0.672 g Cu.
„ $43\,^1/_2$ „ 1.44 „ „

Hieraus ist ersichtlich, dafs die starke Salzsäure nur in sehr geringem Grade lösend einwirkt auf Schwefelkupfer, das Chlor hingegen in beträchtlichem Mafse, obschon es als molekulares Chlor vorhanden ist. Es liefs sich also erwarten, dafs das naszierende Chlor, wie wir es bei der Salzsäureelektrolyse erhalten, noch wesentlich besser wirken würde.

Es wurde eine Reihe von Versuchen in der Pfeifenanode mit Abzugsrohr ausgeführt. Auch hier geht nach und nach die grauschwarze Farbe des Cu_2S im Erz in die schwarzblaue des CuS über. Uber dem Erz sammelt sich eine dunkelbraune Lösung an, die durch das Abzugsrohr der Pfeife kontinuierlich auf den Boden des Elektrolysiergefäfses abfliefst. Dies ist nichts anderes als $CuCl_2$. Dieses ist in verdünnter Lösung blau, in konzentrierterer grün, giebt man dann noch starke Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung braun. Fügt man zu dem Elektrolyten Chlorbaryum, so fällt ein weifser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat aus. Es ist

also der Schwefel des Cu_2S zu Schwefelsäure oxydiert worden. Bei einem Versuch in der Pfeife wurden 13 g Cu_2S vollständig weg-elektrolysiert. In der Lösung wurde die Schwefelsäure quantitativ bestimmt; es ergaben sich dabei 2.79 g Schwefel. In 13 g Erz sollten nach der Analyse desselben sich befinden: $13 \cdot 0.211 = 2.743$ g Schwefel. Es ist also thatsächlich in diesem Falle sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert worden; die Stromstärke betrug 0.2 Ampère.

Nach dem Gesagten sind also die Vorgänge bei der Salzsäure-extraktion folgende:

$$Cu_2S + 2\overline{Cl} = CuCl_2 + CuS \qquad (1a)$$

$$\text{oder } Cu_2S + \overline{Cl} = CuCl + CuS, \qquad (1b)$$

$$CuS + 2\overline{Cl} = CuCl_2 + S \qquad (2a)$$

$$\text{oder } CuS + \overline{Cl} = CuCl + S, \qquad (2b)$$

$$S + 4H_2O + 6Cl = H_2SO_4 + 6HCl. \qquad (3)$$

Auf die Frage, ob auch die Gleichungen 1b und 2b berechtigt sind, werden wir bei den Ausbeutebestimmungen näher zu sprechen kommen. Von vornherein scheint es nicht wahrscheinlich, dafs Chlorür entstehen kann, da stets freies Chlor in Lösung ist.

Es wurden auch Versuche mit einem eisenhaltigen Kupfererz gemacht. Nach der messinggelben Farbe zu schliefsen, mufste es Kupferkies sein. Die Gangart war in der Hauptsache Quarz, daneben enthielt sie geringe Mengen von Magnesium und Spuren von Calcium.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure	8.1 %
Kupfer	30.4 „
Schwefel	30.9 „
Eisen	27.6 „
	97.0 %

Den Rest von 100 % machen die erwähnten Beimengungen aus. Nach Abzug der Kieselsäure ist das Verhältnis der Stoffe folgendes, wenn die Prozentzahl $p = p' \frac{100}{100 - 8.1}$ gerechnet wird:

Kupfer	33.1 %
Schwefel	33.6 „
Eisen	30.0 „
	96.7 %

Das Erz ist also hauptsächlich $Cu_2S.Fe_2S_3$; letzteres würde 35.0 Cu, 34.2 S und 30.8 Fe enthalten. Mit diesem Erz wurden verschiedene Versuche in der Korbelektrode ausgeführt. Die Salzsäure färbt sich bald nach Stromschluſs gelb, da aus dem Erz anfangs hauptsächlich Eisen ausgelaugt wird. Daſs dies der Fall ist, zeigt sich auch am Korbinhalt. Nach und nach verchwindet die messinggelbe Farbe und das Erz bekommt ganz das Aussehen unseres früheren Erzes, des Cu_2S. Auch hier wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, denn wenn der Elektrolyt durch Eindampfen konzentriert und stehen galassen wurde, so krystallisierte Eisenvitriol aus.

Der Verlauf der Klemmenspannung des Troges ist ein ganz verschiedener, wenn wir die Pfeifenanode mit oder ohne Abzugsrohr verwenden. Bei der Pfeife ohne Abzugsrohr bleiben die gebildeten Produkte, so die erwähnte ganz konzentrierte Chloridlösung, in dem Erz darin, sie bedingen hier einen Übergangswiderstand, der die Klemmenspannung sehr stark schwanken läſst. So wie wir aber die Pfeife mit Abzugsrohr verwenden, flieſst die dunkle Lösung kontinuierlich aus der Pfeife in das Elektrolysiergefäſs, und die Spannung wird viel regelmäſsiger. Daſs im Korbe die Spannung ebenfalls regelmäſsig ist, spricht dafür, daſs die Löcher desselben ähnlich wie Abzugsröhrchen wirken, durch welche die schwerere Lösung aus dem Korb herausflieſst.

Für das Verhalten der Spannung während der Versuche sollen zur Bestätigung des Gesagten die nachstehenden Beispiele angeführt werden.

In der Pfeife ohne Abzugsrohr:

Datum	Zeit	Amp.	Volt
5./III.	11^h 55′	0.17	2.4
5./III.	2^h 20′	0.13	3.8
5./III.	6^h 5′	0.12	5.6
6./III.	9^h	0.03	7.0
6./III.	11^h 30′	0.03	21.4
6./III.	2^h 20′	0.18	3.5
6./III.	3^h 55′	0.03	18.0
6./III.	4^h 20′	0.03	18.3

In der Pfeife mit Abzugsrohr:

Zeit	Amp.	Volt
9^h 5′	1.0	5.0
9^h 25′	1.0	5.5
9^h 40′	1.0	7.0
10^h 20′	1.0	9.0
11^h 20′	1.0	7.0
12^h 10′	1.0	9.0

Aber auch hier läfst die Regelmäfsigkeit im Spannungsverlauf noch sehr zu wünschen übrig.

Im Korb, wo die Spannung am regelmäfsigsten verläuft, zeigte ein Dauerversuch mit dem eisenhaltigen Kupfererz, $Cu_2S.Fe_2S_3$ folgendes:

Datum	Zeit	Amp.	Volt
7./V.	6^h 30′	4.25	2.2
8./V.	9^h 50′	4.1	2.0
9./V.	9^h 10′	4.2	2.3
10./V.	10^h 30′	4.1	2.4
10./V.	6^h	4.2	2.4
11./V.	11^h 30′	4.2	2.4

Die Stromausbeute wurde folgendermafsen bestimmt: Eine abpipettierte Menge der auf einen Liter verdünnten Lösung wurde eingedampft, dann in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht, nach der Vorschrift in Neumann, Elektroanalyse, mit Ammonnitrat und Ammoniak versetzt und elektrolysiert. Doch kann dies nur so gemacht werden, wenn kein Eisen in Lösung ist. Es wurde daher versucht, die eingedampfte Chloridlösung einige Zeit mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad zu digerieren, um möglichst viel von der Salzsäure wegzubringen und dann zu elektrolysieren. So lange die Lösung, die so elektrolysiert wird, sehr verdünnt ist, wird das Kupfer schön hellglänzend abgeschieden; bei gröfserer Konzentration ist dies nicht mehr der Fall. Es wurde daher folgende Bestimmungsmethode beibehalten, die keinen dieser Übelstände aufweist und bei der das Abdampfen der Salzsäure wegfällt: Eine abpipettierte Menge der Lösung wurde mit Natronlauge im Überschufs versetzt, wobei Kupfer und Eisen als Hydroxyde aus-

fallen. Dann wird filtriert, das Filter über die Platinschale gebracht in welcher die Elektrolyse vor sich gehen soll, durch Bespritzen mit ziemlich starker Salpetersäure der Niederschlag auf dem Filter gelöst, letzteres ausgewaschen und der Säuregehalt der Schale auf das richtige Maſs ergänzt. Bei der nachfolgenden Elektrolyse scheidet sich nur das Kupfer ab. Die so erhaltenen Resultate stimmen sehr gut überein, wenn man nur darauf achtet, daſs nicht beim Filtrieren der Hydroxide anfangs etwas Kupferhydroxyd durchs Filter geht, was leicht durch Erwärmen der Lösung vermieden werden kann.

Es wurden verschiedene Versuche in der Pfeifenanode ausgeführt und jeweils die Stromausbeute bestimmt; als solche wollen wir wie bis dahin den mit 100 multiplizierten Quotienten aus der beim Versuche gefundenen Kupfermenge zu derjenigen des Voltameters verstehen.

Die Versuche wurden je eine Stunde lang fortgesetzt bei verschiedenen Stromstärken. Es ergaben sich folgende Zahlen für die Stromausbeute:

Ampère.	Stromausbeute.
0.1	146.8 %
0.5	123.9 „
1.0	116.3 „
2.0	123.6 „
3.0	139.5 „

Das heiſst, es wurde stets mehr Kupfer ausgeschieden als im Voltameter, und zwar in einem Versuche fast um die Hälfte mehr. Es fragt sich nun, wie diese Erscheinung zu erklären sei. Daſs die Salzsäure als solche nur sehr wenig löst, zeigt der zu Anfang der Versuche über Salzsäure angeführte Versuch zur Bestimmung der Löslichkeit des Cu_2S in Salzsäure und Chlor; die Salzsäure kann also diese Erscheinung nicht bedingen. Chlor hat, wie derselbe Versuch zeigt, die Fähigkeit, das Erz zu lösen, in beträchtlichem Maſse. Nun ist allerdings bei der Elektrolyse der Salzsäure stets freies Chlor in Lösung, aber dieses kann nicht die Ursache sein, daſs mehr gelöst wird, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht, denn es wird ja selber nach diesem Gesetz abgeschieden und kann, wenn es auch quantitativ genau das Kupfer als Chlorid in Lösung bringt, nicht mehr davon lösen, als das Voltameter angiebt; etwas anderes wäre es, wenn noch extra Chlor in den elektrolytischen Trog eingeleitet werden würde. Es bleibt also nur eine Erklärung, nämlich die,

dafs das Kupfer als Chlorür in Lösung geht, d. h. dafs wenigstens zum Teil sich Kuproionen an der Elektrolyse beteiligen. Dafs diese auch nach Beendigung der Elektrolyse noch als solche vorhanden sind, werden die folgenden Analysen zeigen. Das in Lösung befindliche freie Chlor ist also nicht im stande, die einmal gebildeten Kuproionen sofort zu Kupriionen zu oxydieren, und das an der Anode sich bildende, also naszente Chlor, das da im Überschufs vorhanden ist, ist nicht im 'stande zu bewirken, dafs nur Chlorid sich bilden kann, sondern es bildet sich mit diesem stets noch Chlorür und zwar, wie wir sehen werden, in beträchtlicher Menge. Die Untersuchung geschah in folgender Weise:

15 g Cu_2S wurden in der Pfeife bei 1 Ampère etwas über 2 Stunden elektrolysiert und dann die Stromausbeute bestimmt. Dazu war die Lösung auf einen Liter verdünnt worden. Je 50 ccm wurden zur Kupferbestimmung benutzt und ergaben 0.1823 und 0.1824 g Kupfer. Das Voltameter zeigte 2.8048, unsere Lösung enthält im Liter 3.647 g, die Stromausbeute beträgt 130.03 %. In unserem Elektrolyten werden sich folgende Ionen vorfinden: Kupriionen, Kuproionen, Chlorionen, Wasserstoffionen der Säure und endlich SO_4-Ionen, die durch Oxydation des Schwefels durch das Chlor gebildet worden sind. In Lösung befindet sich ferner molekulares Chlor. Zuerst wurde das letztere durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt und durch Auffangen in Jodkaliumlösung bestimmt. Die Titration des ausgeschiedenen Jods ergab einen Verbrauch von 5.5 ccm $^1/_{10}$ n Natriumarseniatlösung, entsprechend 0.020 g freiem Chlor. Im folgenden gehen wir darauf aus, das Verhältnis von Kupri- und Kuproionen im Elektrolyten zu ermitteln.

Bezeichnen wir die Anzahl der Kupriatome mit a, die der Kuproatome mit b, die der SO_4-Gruppen mit c, die der Chloratome mit d und die der H-Atome mit e; dann seien von den a-Kupriatomen a_1 an Chlor, a_2 an SO_4 gebunden, dasselbe gelte für e_1 und e_2 beim Wasserstoff. Die Kuproatome können nur an Chlor gebunden sein. Die Gesamtzahl der Kupferatome, die wir elektrolytisch bestimmt haben, sei m.

Es hat also unsere Lösung folgende Zusammensetzung:

a_1 Moleküle $CuCl_2$,
b „ $CuCl$,
a_2 „ $CuSO_4$,
$\frac{e_2}{2}$ „ H_2SO_4,
e_1 „ HCl.

Qantitativ können wir sämtliche Ionen bestimmen, also die Gröfsen, m (Kupfer), c (SO_4-Gruppen), d (Chloratome), e (Wasserstoffatome), und wir berechnen daraus das Verhältnis von Kupro- und Kupriionen folgendermafsen:

Anzahl der SO_4-Ionen nach obiger Zusammenstellung: $a_2 + \frac{e_2}{2}$; also giebt die Gleichung:

$$a_2 + \frac{e_2}{2} = c; \tag{1}$$

Anzahl der Chloratome: $2a_1 + b + e_1$; also haben wir:

$$2a_1 + b + e_1 = d. \tag{2}$$

Endlich gelten noch die Beziehungen:

$$a + b = m \tag{3}$$
$$a_1 + a_2 = a \tag{4}$$
$$e_1 + e_2 = e. \tag{5}$$

In diesen fünf Gleichungen sind die sechs Umbekannten a_1, a_2, a, b, e_1 und e_2. Es ist nun ohne weiteres klar, dafs wir niemals die Gröfsen a_1, a_2, e_1 und e_2 aus diesen Gleichungen berechnen können, da diese Gröfsen ja durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt sind. Würden wir die Gleichung, die sich aus dem letzteren ergiebt, noch hinzunehmen, so könnten auch diese berechnet werden, falls die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht dieser sämtlichen Stoffe bestimmt wäre. Für die Entscheidung unserer Frage nach der Anzahl der Kupro- und Kupriatome brauchen wir die vier erwähnten Gröfsen nicht zu kennen, und wir werden versuchen, sie aus unseren Gleichungen zu eliminieren. Da die Werte für a und b nicht von a_1, a_2, e_1 und e_2 abhängen können, mufs die Elimination möglich sein.

Addieren wir die Gleichungen (1) und (2) so erhalten wir, wenn wir zuvor noch die Gleichung (1) mit 2 multiplizieren:

$$2(a_1 + a_2) + e_2 + b + e_1 = 2c + d, \tag{6}$$

und da

$$a_1 + a_2 = a \quad (4), \qquad e_1 + e_2 = e \quad (5) \qquad \text{und } a + b = m, \tag{3}$$

so ergiebt sich aus Gleichung (6):

$$2a + b + e = 2c + d \text{ oder:}$$
$$2a + (m - a) + e = 2c + d,$$
$$a + m + e = 2c + d,$$
$$a = 2c + d - m - e, \tag{7}$$

und da $a + b = m$, so ist

$$b = m - a = m - 2c - d + m + e,$$
$$b = 2m - 2c - d + e. \qquad (8)$$

Rechnen wir endlich noch die Kupri- und Kuproatomzahlen in Prozenten des Gesamtkupfers aus, so erhalten wir:

$$m : a = 100 : \mathrm{Cu^{II}\,^0/_0},$$

$$\mathrm{Cu^{II}\,^0/_0} = \frac{100}{m}(2c + d - e - m),$$

ebenso

$$\mathrm{Cu^{I}\,^0/_0} = \frac{100}{m}(2m - 2c - d + e).$$

Die Analysen ergaben folgendes: Kupfer in 50 ccm Lösung: 0.1824 g.

Das Gesamtchlor wurde im Gooch'schen Tiegel bestimmt. Dazu waren 50 ccm Lösung auf 250 ccm verdünnt worden und von diesen wurden 30 ccm zur Bestimmung benutzt, entsprechend 6 ccm ursprünglicher Lösung. Es ergab sich 2.2116 g AgCl. Bei der SO_4-Bestimmung wurde gefunden: 0.0225 g $BaSO_4$. Endlich wurde der Wasserstoff, d. h. die freie Säure, durch Titration mit normaler KOH bestimmt. Als Indikator dient dabei das Kupfer, das in Lösung ist und bei Überschufs von Lauge Hydroxyd bildet. Titriert man auf schwarzem Untergrund, so kann man die ersten Flöckchen von Hydroxyd leicht sehen, und der Neutralisationspunkt ist sehr scharf, was dadurch konstatiert werden kann, dafs man, wenn man Überschufs an Lauge zugiebt und mit normaler Säure zurücktitriert, zum selben Punkte gelangt. Es wurden gebraucht zur Neutralisation von 50 ccm Lösung 124.60 ccm normale KOH, entsprechend derselben Menge normaler Säure in Lösung. Rechnen wir nun aus den gefundenen Mengen die Atomverhältnisse aus, so erhalten wir, alles bezogen auf 1000 ccm Lösung:

$$\mathrm{SO_4\text{-Gruppen:}}\quad \frac{0.0225 \cdot 1000}{233.46 \quad 50} = 0.002,$$

$$\mathrm{Cl\text{-Atome:}}\quad \frac{2.2116 \cdot 1000}{143.38 \quad 6} = 2.572,$$

$$\mathrm{Cu\text{-Atome:}}\quad \frac{0.1824 \cdot 1000}{63.6 \quad 50} = 0.057,$$

$$\mathrm{H\text{-Atome:}}\quad \frac{0.1246 \cdot 1000}{50} = 2.492.$$

Setzen wir diese Werte in unsere Formeln für $Cu^{I}\%$ und $Cu^{II}\%$ ein, so erhalten wir:

$$Cu^{I}\% = \frac{100}{0.057} \cdot 0.031 = 54.4,$$

$$Cu^{II}\% = \frac{100}{0.057} \cdot 0.069 = 45.6.$$

Es sind also in dem Elektrolyten 54% Kuproionen und 46% Kupriionen vorhanden.

Bei den angegebenen Zahlen für die Mengen der Atome sind bei allen mit Ausnahme des Wasserstoffs die dritten Dezimalstellen noch als sicher anzusehen, bei der Titration der Säure kann der Fehler nicht wohl mehr als ± 0.1 ccm betragen, was einer Einheit der dritten Dezimale entspricht. Nehmen wir also an, die letztere sei mit einem Fehler von einer Einheit plus oder minus behaftet; dann ist es auch der Zähler des Ausdruckes für $Cu^{I}\%$ und $Cu^{II}\%$, und da der Nenner, der die Kupfermenge angiebt, einen Fehler enthält, der kleiner ist als ± 0.001, so ergiebt sich, dafs der Gesamtfehler ungefähr $\pm 3\%$ betragen kann, indem der Faktor 0.031 im Zähler mit einem Fehler von ± 0.001 behaftet sein kann.

Es wurde dann das Verhältnis der Kupro- und Kupriatome noch nach einer anderen Methode bestimmt, und zwar wie folgt: Es wurde die von Chlor befreite Lösung mit normaler KOH titriert, bis zum Erscheinen der ersten Spur von Kupferhydroxyd. Das giebt die Menge der freien Säure. Dann wurde ein Überschufs von KOH zugegeben und zwar in abgemessener Menge. Man erwärmt die Flüssigkeit in einer Porzellanschale, läfst absitzen, filtriert das Kupferhydroxyd ab, löst es dann in Salpetersäure auf und bestimmt das Kupfer elektroanalytisch. Das Filtrat enthält die überschüssige Lauge. Diese wird mit normaler Säure zurücktitriert. Als Indikator ist hierbei Methylorange anzuwenden, da bei Anwendung von Phenolphtalein Störungen eintreten wegen der CO_2, die immer noch in der Flüssigkeit ist von dem Austreiben des Chlors her. Die Differenz zwischen dem zugesetzten Überschufs an normaler KOH und der durch Rücktitration gefundenen Menge giebt diejenige Quantität von Lauge an, die zur Fällung des Kupfers gebraucht wurde.

Es sei die Anzahl der Cu-Atome gleich p, diejenige der OH-Gruppen, gefunden durch die beschriebenen Titrationen, sei q. Falls nur Chlorid in Lösung wäre, müfste $p = \frac{q}{2}$ sein, wäre nur Chlorür anwesend, so müfste $p = q$ sein.

Allgemein ausgedrückt, der Überschufs von q über p giebt uns die Anzahl der Kupriatome, dieselbe ist also gleich $q-p$, und da die Gesamtzahl der Cu-Atome gleich p ist, so mufs die Anzahl der Kuproatome gleich sein:

$$p-(q-p)=2p-q.$$

In Prozenten umgerechnet:

$$\mathrm{Cu^{II}}\,{}^0\!/_0=\frac{100}{p}(q-p);\quad \mathrm{Cu^{I}}\,{}^0\!/_0=\frac{100}{p}(2p-q).$$

Es wurden auch hier 50 ccm der Lösung zur Analyse verwendet. Zur Titration der freien Säure waren gebraucht worden 124.60 ccm normale KOH. Dann wurde ein Uberschufs von 23 ccm KOH zugegeben. Die Rücktitration mit normaler Salzsäure ergab: 18.73 ccm normaler KOH; also waren zur Fällung des Kupfers gebraucht worden 4.27 ccm normale Kalilauge.

Bestimmen wir das Verhältnis der Atomzahlen. In den 50 ccm Lösung sind enthalten (Cu nach früherer Bestimmung):

$$\frac{0.1824}{63.6}=0.00287 \text{ Kupferatome}=p$$

und 0.00427 Hydroxylgruppen $=q$,

also haben wir:

$$\mathrm{Cu^{II}}\,{}^0\!/_0=\frac{100}{p}(q-p)=100\cdot\frac{0.00140}{0.00287}=48.8,$$

$$\mathrm{Cu^{I}}\,{}^0\!/_0=\frac{100}{p}(2p-q)=100\cdot\frac{0.00147}{0.00287}=51.2.$$

Nach dieser Bestimmung sind 51 % Kuproatome in dem Elektrolyten und 49 % Kupriatome. Die erste Methode ergab 54 % Kupro- und 46 % Kupriatome. Bei der letzteren Bestimmungsart ist der Fehler etwas gröfser als bei der ersten, wiederum wegen der Titration. Der maximale Fehler mag hier etwa bei ± 5 % liegen.

Es ist also damit nachgewiesen, dafs Chlorür sich in der Lösung befindet und zwar ca. 53 %. Wenn nun kein Stromverlust bei der Elektrolyse stattgefunden hätte, so sollte die Stromausbeute ca. 153 % betragen haben, da die 47 Kupriatome 47 % der Ausbeute ergeben, die 53 Kuproatome aber 2:53 = 106 %; das macht zusammen 153 %. Wie wir aber gleich zu Anfang der Untersuchung konstatiert haben, ist ein Stromverlust an der Anode eingetreten, da ja im Elektrolyten 0.020 g freies Chlor gefunden wurden. Der gröfsere Teil von

freiem Chlor wird während der Elektrolyse entwichen sein. Die Stromausbeute ergab daher nur ca. 130 %.

Endlich wurde versucht, ob man die Chlorürbildung nicht auch beobachten könnte. Da sich das Chlorür in der angewandten starken Säure (5 normal) löst, so wurde jetzt eine Elektrolyse mit der Pfeife mit Abzugsrohr und einer $^1/_2$ normalen Salzsäure in Gang gesetzt. Kurze Zeit nach Stromschluſs begann eine feine, weiſse, pulverige Masse durch das Abzugsröhrchen herunter zu flieſsen. Einzelne Partikelchen blieben darin hängen, sie wuchsen an und fielen von Zeit zu Zeit herunter. Auf dem Boden des Elektrolysiergefäſses aber sammelte sich das so gebildete Chlorür als feiner Schlamm an; die Chlorürbildung war also auch durch direkte Beobachtung festgestellt.

Das Chlorür bildet sich also sowohl bei der Elektrolyse verdünnter wie konzentrierter Säuren; auch eine ganz konzentrierte Salzsäure (ca. zehnfach normal) ergab 136 % Stromausbeute.

Auch ist nicht eine bestimmte Stromdichte dazu erforderlich, indem sich Chlorür bei den verschiedensten Stromdichten bildete, wie folgende Zusammenstellung von Stromausbeuten ergiebt. Die Versuche wurden in der Pfeifenanode ausgeführt und beziehen sich auf die Dauer von 3 Ampère-Stunden.

Zeit	Stromstärke	Stromausbeute.
30 Std.	0.1 Amp.	137 %
6 „	0.5 „	124 „
3 „	1.0 „	128 „
1.5 „	2.0 „	134 „
1 „	3.0 „	139 „

Bei der Elektrolyse verdünnter Säuren bei Anwendung von Cu_2S als Anode macht sich noch eigentümlich bemerkbar, daſs sich metallisches Kupfer im Anodengefäſs bildet. Dies wurde bei Anwendung von 0.5 normaler und 2.0 normaler Salzsäure beobachtet, bei fünffach normaler Säure dagegen sieht man keine Kupferbildung mehr an der Anode, ebenso nicht bei stärkeren Säurekonzentrationen. Die Erklärung für diesen Umstand scheint mir so zu sein: Die einzelnen Erzkörnchen spielen, wenn auch unvollkommen, bei der Elektrolyse die Rolle von Zwischenleitern, sie wirken also einerseits als Anode, andererseits als Kathode, und auf letzterer schlägt sich dann etwas Kupfer nieder. Daſs man die Erscheinung bei stärkeren

Säuren nicht beobachtet, rührt wohl daher, dafs es sich da sekundär wieder löst, vielleicht weniger wegen der stärkeren Salzsäure, als vielmehr darum, weil die Entladungsprozente an Chlor in starken Säuren sehr überwiegen, während diejenigen an Sauerstoff abnehmen, wie Haber und Grinberg[1] gezeigt haben, und das Chlor kräftiger oxydierend wirkt als Sauerstoff.

Als Anodenmaterial wurde bei den Versuchen mit der Korbelektrode ein Kohlenstab verwendet von ca. 1 cm Durchmesser, um welchen das Erz geschichtet war. Bei den ersten, mehrere Tage dauernden Versuchen mit fünffach normaler Säure und einer Stromstärke von $4\,^1/_2$ Amp. zeigte es sich, dafs der Kohlenstab vollständig durchgefressen wurde. Da die Kohle beständig ist gegen Chlor, nicht aber gegen ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff, so wurde eine noch stärkere Salzsäure, von der Dichte 1.130 (also ca. 7 normal) angewendet, und es zeigte sich, dafs bei den folgenden Versuchen die Kohle nur noch wenig angegriffen wurde. Dasselbe konnte mit der zuerst angewandten Säure erreicht werden, wenn dieselbe mit Kochsalz gesättigt wurde.

Diese Beobachtungen stimmen überein mit den Resultaten, welche niedergelegt sind in der vorhin erwähnten Arbeit von Haber und Grinberg über die Elektrolyse der Salzsäure.

Nach Bunsen's Messungen soll bei der Elektrolyse von ca. $6\,^1/_2$ normaler HCl keine Spur von Sauerstoff an der Anode mehr auftreten. Haber und Grinberg fanden, dafs schon bei Anwendung von dreifach normaler Säure die Entladungsprozente an Sauerstoff in den Bereich der Versuchsfehler der technischen Analyse fallen. Da nach meiner Beobachtung bei der Elektrolyse von Cu_2S mit fünffach normaler Säure die Kohle ganz durchgefressen wurde, und es doch nicht wahrscheinlich ist, dafs die Spuren von Sauerstoff, die sich dabei entwickeln sollten, daran schuld sind, so liegt die Annahme nahe, dafs die Gegenwart des Erzes die Entladungsprozente an Sauerstoff vermehrt.

Dafs ein Kochsalzzusatz zu der Säure vermindernd auf die Sauerstoffbildung einwirkt, ergiebt sich auch aus folgenden Angaben in der erwähnten Arbeit von Haber und Grinberg: Die Verfasser untersuchen den Einflufs von Zusätzen wie NaOH und $Mg(OH)_2$ zu der Salzsäure, und sie finden, dafs hierdurch die Entladungsprozente Sauerstoff nicht wesentlich geändert werden. So wurde z. B. nor-

[1] *Z. anorg. Chem.* **16**, 198. 329 ff.

male Salzsäure zu $^2/_3$ mit NaOH neutralisiert und die Sauerstoffentwickelung änderte sich wenig. Dies stimmt aber mit meiner Beobachtung gut überein; denn wenn wir normale Säure zu $^2/_3$ mit NaOH sättigen, so erhalten wir $^1/_3$ normale Säure mit einem Gehalt an Kochsalz; also mit anderen Worten: Durch einen Kochsalzzusatz können die Entladungsprozente bei $^1/_3$ normaler Salzsäure herabgedrückt werden auf den Wert, den sie bei normaler Säure ohne Kochsalzzusatz haben.

Die Anwendung von Kohle als Anode bei Gegenwart des Erzes in Salzsäure erfordert also zur Elektrolyse eine starke Säure, wobei ein Zusatz von Kochsalz zu derselben sehr förderlich ist.

Zusammenfassung der Untersuchungen über die Salzsäure.

Das Verhalten von Schwefelkupfer gegen Chlorionen ist, soviel mir bekannt, noch nicht besonders untersucht worden. Bernfeld giebt darüber nichts Weiteres an, als was unter „Schwefelsäure“ erwähnt wurde. Das Verhalten ist nach der vorliegenden Untersuchung folgendes:

Das Kupfer geht als Ion in Lösung, und zwar trotz des Chlorüberschusses an der Anode, der sich an einem Chlorgehalt des Elektrolyten zeigt, zum Teil als Kuproion. Es bildet sich also Chlorür. Die Stromausbeute bei der Extraktion kann bis gegen das Anderthalbfache des Voltameters steigen.

Es wurde gezeigt, dafs die Chlorürbildung bei verschiedenen Stromdichten (angewandt wurden 3—90 Amp./dm^2) und bei verschiedenen Säurekonzentrationen (0.1 normal bis 10 normal) erfolgt. Der Schwefel des Cu_2S läfst sich durch das Chlor oxydieren.

II. Elektrolyse von Kupferchloridlösungen.

Kupfer läfst sich elektrolytisch aus saueren Lösungen gut abscheiden, wenn die anwesende Säure entweder Salpeter- oder Schwefelsäure ist. Die elektroanalytische Bestimmung des Kupfers aus Kupferchlorid geschieht am besten aus ammoniakalischer Kupfer-Ammonnitratlösung. Beim Höpfner'schen Kupfergewinnungsverfahren wird das Kupfer aus Chlorürlösung, die durch Salzsäure und Kochsalzzusatz ermöglicht wird, niedergeschlagen, und es haben A. Coehn

und O. Lenz in der eingangs erwähnten Arbeit[1] die Abscheidungsbedingungen des Kupfers aus Chlorürlösungen untersucht.

Die Einwirkung der verschiedenen Faktoren, welche von Einfluſs sind bei der Abscheidung des Kupfers aus Chloridlösung, soll in der folgenden Untersuchung studiert werden.

Wenn wir Kupferchlorid elektrolysieren, so scheidet sich an der Kathode metallisches Kupfer aus, und die Menge desselben bestimmt das, was wir „primäre Ausbeute“ nennen wollen. Neben diesem Abscheidungsvorgang geht ein zweiter einher; da nämlich das Kupferchlorid ein ziemlich gutes Lösungsmittel für Kupfer ist, so wird sich ein Teil des während der Elektrolyse abgeschiedenen Kupfers wieder auflösen. Die Differenz aus der primären Ausbeute und dem gelösten Kupfer giebt uns die „resultierende Stromausbeute“, das heiſst diejenige, welche wir wirklich beobachten. Wenn das Kupferchlorid metallisches Kupfer auflöst, so geschieht dies in der Weise, daſs es sich zu Chlorür reduziert nach der Gleichung $CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$. Dieses Chlorür geht bei Zusatz von Salzsäure und Kochsalz zum Elektrolyten in Lösung; unter Umständen kann es sich aber auch auf der Kathode ansetzen, und so das ausgeschiedene Kupfer verunreinigen. Nach dem Gesagten wird es verständlich sein, daſs die Untersuchung sich auf folgende drei Punkte bezog:

1. Wie groſs ist die resultierende Stromausbeute.
2. Wie groſs ist die Lösefähigkeit der verschiedenen Kupferchloridlösungen für metallisches Kupfer.
3. Welches ist der Reinheitsgrad des abgeschiedenen Kupfers.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde folgende Versuchsanordnung gewählt, die in Figur 5 skizziert ist.

(S. Figur 5, S. 47.)

In dem Thermostaten *a*, der mit einem Toluolregulator *b* zum Konstanthalten der Temperatur versehen ist, stehen zwei Gefäſse, der elektrolytische Trog *c* und das Lösegefäſs *d*. Der Trog *c* enthält eine Anode aus Kohle, die in einer kleinen porösen Thonzelle *e* steckt, und eine Kathode *f* aus Platin. Ferner sind noch ein Thermometer *g* und ein Witt'scher Rührer *h* darin. Im Lösegefäſs *d* befindet sich ein eben solcher Rührer, und ein Kupferblech *i*, dessen

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* **1895**, 25.

beiderseitige Oberfläche etwas gröfser ist als die einseitige Fläche der Platinkathode *f* im elektrolytischen Trog. Beide Rührer werden von dem kleinen Elektromotor *k* getrieben. Damit die Lösung durch beide Gefäfse zirkulieren kann, ist ein Reservoir *l* angebracht, von dem die Flüssigkeit nach *c* tropft. Von hier gelangt sie nach *d*, wird durch ein Rohr abtropfen gelassen und von Zeit zu Zeit wieder

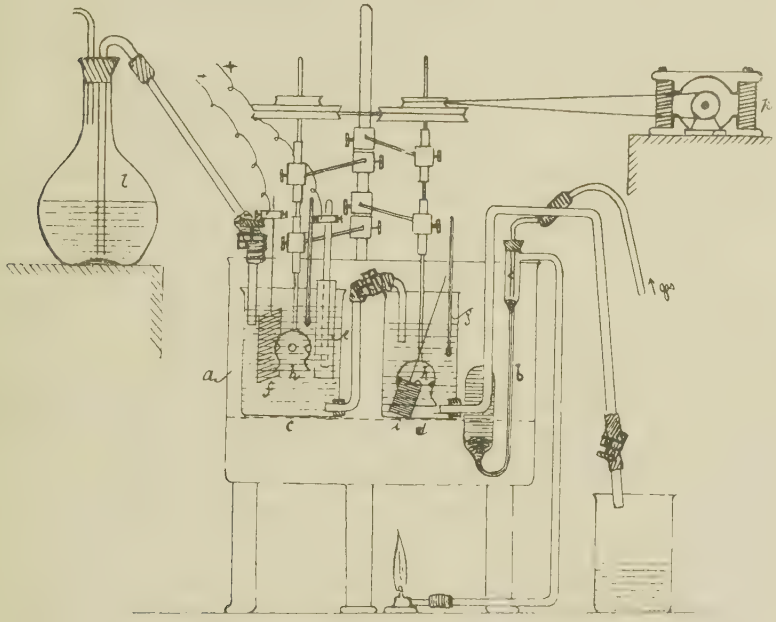


Fig. 5.

in das Reservoir *l* aufgeschüttet. Der Strom für den elektrolytischen Trog wird einer 24 Voltbatterie entnommen.

Während der Strom durch den Trog *c* geht, wird auf dem Platinblech Kupfer niedergeschlagen. Zu gleicher Zeit wird von dem Kupferblech *i* Kupfer unter Chlorürbildung weggelöst. Durch die Zirkulation der Flüssigkeit soll bewirkt werden, dafs wirklich in dem Lösegefäfs stets dieselbe Flüssigkeit sich befindet wie in dem elektrolytischen Troge. Die resultierende Stromausbeute im Troge ist die Differenz aus abgeschiedenem und wieder aufgelöstem Kupfer. Die Menge des letzteren beobachten wir aber nicht im Troge selbst, sondern im Lösegefäfs. Unter sonst gleichen Umständen wird die so gefundene Menge jedenfalls etwas gröfser ausfallen als die im

elektrolytischen Troge gelöste; denn in letzterem wird durch die Wanderung der Ionen die Umgebung der Kathode etwas an Chlorionen verarmen, es wird also auch die Löslichkeit sich dadurch etwas vermindern. Im Lösegefäfs, durch das kein Strom geht, fällt dieser Umstand weg. Das Thondiaphragma hat den Zweck, das anodische Chlor von dem abgeschiedenen Kupfer fernzuhalten, da sonst dieses ebenfalls auf dasselbe lösend einwirken würde, und zwar in sehr, erheblichem Mafse, wie durch Versuche erkannt wurde, die ohne Diaphragma ausgeführt worden waren. Die Zirkulation der Flüssigkeit durch die Gefäfse wurde durch Quetschhähne reguliert. Wie die Versuchsreihe über den Einflufs der Rührgeschwindigkeit gezeigt hat, hängt die ausgeschiedene und die gelöste Kupfermenge sehr wesentlich von der Zirkulationsgeschwindigkeit ab, und es wurde versucht, stets die gleiche Tropfgeschwindigkeit, zwei Tropfen pro Sekunde, festzuhalten. Dafs manchmal zwischen mehreren Parallelversuchen sich Differenzen zeigten, wird zum gröfsten Teil darauf zurückzuführen sein, dafs sich die Zirkulationsgeschwindigkeit nicht immer ganz konstant halten liefs. Damit die Flüssigkeit im elektrolytischen Trog trotz der Zirkulation dieselbe Temperatur hatte wie das Wasser des Thermostaten, war es nötig, dieselbe im Reservoir auf ungefähr die gleiche Temperatur vorzuwärmen, wenigstens dann, wenn die Versuchstemperatur von der Zimmertemperatur stark abwich.

Sollte ein Versuch in Gang gesetzt werden, so wurde eine Platinkathode in den elektrolytischen Trog eingehängt und der Strom geschlossen. Letzterer wurde durch ein in den Kreis eingeschaltetes Kupfervoltameter gemessen. Die Zirkulation der Lösung wurde durch die Quetschhähne reguliert, und so bald genügend Flüssigkeit aus dem elektrolytischen Trog in das Lösegefäfs herübergetropft war, wurde in letzteres das Kupferblech eingehängt. Es wurde nach einer Viertelstunde gegen ein zweites von gleicher Oberfläche ausgewechselt. Nach $^1/_2$ Stunde oder bei manchen Versuchen nach einer Stunde wurden die Platinkathode des Troges und die Kathode des Voltameters gegen andere Bleche ausgewechselt und so ein zweiter Versuch unter gleichen Bedingungen in Gang gesetzt. Sämtliche angegebenen Zahlen von ausgeschiedenen oder gelösten Kupfermengen beziehen sich auf die Zeit von einer Stunde.

Die auf dem Platinblech abgeschiedene Kupfermenge giebt uns ein Mafs für die resultierende Stromausbeute, d. h. es ist die Differenz aus primär abgeschiedener und wieder gelöster Kupfer-

menge. Für die gelöste Kupfermenge im Troge giebt uns diejenige im Lösegefäfs ein, wenn auch nicht ganz genaues Mafs. Addieren wir diese gelöste Kupfermenge zu der im Troge beobachteten ausgeschiedenen Menge, so erhalten wir die primär abgeschiedene Kupfermenge im elektrolytischen Troge, d. h. die Menge, welche bei Abwesenheit von Stromverlust und Nebenreaktionen gleich dem niedergeschlagenen Kupfer auf der Voltameterkathode sein sollte.

Zur Beurteilung der Reinheit des Kupfers auf dem Platinblech wurde letzteres in einem engen hohen Glase mit starker Salpetersäure abgespritzt und aus dieser Lösung das Kupfer elektrolytisch in einer Platinschale bestimmt. Da das Eisen, das als Verunreinigung sich im Kupferchlorid befindet, aus sauerer Lösung nicht abgeschieden wird, so kann die Verunreinigung des Kupferniederschlages nur aus Chlorür bestehen, das sich beim Wiederauflösungsprozefs im elektrolytischen Troge mit auf der Kathode niedergeschlagen hat. Das Verhältnis des aus Salpetersäure niedergeschlagenen Kupfers zu der im elektrolytischen Troge auf dem Platinblech abgeschiedenen giebt uns ein Mafs für die Reinheit des letzteren. Ich will gleich hier bemerken, dafs die Zahlen für die Reinheit der Kupferniederschläge blofs etwa eine Genauigkeit bis auf ca. 1 % haben können, da die jeweils untersuchten Kupfermengen immer nur ca. 0.1 bis 0.3 g betrugen. Immerhin geben uns diese Zahlen ein Bild über das Verhältnis der Reinheit der verschiedenen Kupferniederschläge, bezw. ein Bild des Verhältnisses der im Niederschlag enthaltenen Chlorürmengen.

Es wurde zuerst versucht, beim zweiten der jeweiligen Parallelversuche das Platinblech mit dem beim ersten Versuch darauf niedergeschlagenen Kupfer dazu zu gebrauchen, um im Lösegefäfs daran die Löslichkeit zu bestimmen; es wurden diese Versuche aber bald aufgegeben, da sich bei denjenigen Versuchsbedingungen, wo die Löslichkeit eine hohe ist, oft nicht das ganze Blech mit Kupfer überzieht, und benutzen wir dann diese Bleche nachher dazu, um im Lösegefäfs die Löslichkeit zu bestimmen, so haben wir von Versuch zu Versuch eine andere Oberfläche, an der die lösende Flüssigkeit angreift, und die Zahlen sind nicht brauchbar. Daher wurden dann stets massive Kupferbleche zu den Löseversuchen verwendet.

Es sollten nun die Bedingungen untersucht werden, welche für die Abscheidung des Kupfers aus Chloridlösungen von Wichtigkeit sind. Solche Bedingungen sind: Die Zirkulation der zu elektro-

lysierenden Flüssigkeit, die Stromstärke und Temperatur, die Konzentration der Chloridlauge und die Konzentration von Zusätzen zum Elektrolyten. Als solche Zusätze wurden gewählt: Salzsäure und Kochsalz; erstere darum, weil sie ja stets in Lösung sich befindet, wenn die Erzextraktion in salzsaurer Lösung geschieht, letzteres, weil in der schon öfters erwähnten Arbeit von A. Coehn und O. Lenz über Kupfergewinnung durch Elektrolyse von Kupferchlorür ohne Diaphragma gesagt wird, dafs ein Zusatz von Kochsalz günstig wirke in Bezug auf die Beschaffenheit des Kupfers, das aus Chloridlösung niedergeschlagen wird.

Die Untersuchung, die den zweiten Teil meiner Arbeit ausmacht, beschäftigt sich mit sechs Versuchsreihen:

1. Uber den Einfluſs der Rührgeschwindigkeit.
2. Über den Einfluſs der Salzsäurekonzentration.
3. Über den Einfluſs der Kochsalzkonzentration.
4. Über den Einfluſs der Kupferchloridkonzentration.
5. Über den Einfluſs der Temperatur.
6. Uber den Einfluſs der Stromdichte.

Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuchslösungen hergestellt: Eine Kupferchloridlösung mit zwei Molen Kupferchlorid im Liter, eine Kochsalzlösung mit 5 Molen Kochsalz im Liter und eine Salzsäurelösung mit 10 Molen Salzsäure im Liter.

Aus diesen Lösungen wurden jeweilen durch Abpipettieren bestimmter Mengen die verschiedenen Elektrolyte zusammengesetzt.

Es sei hier noch bemerkt, dafs mit Ausnahme der Versuchsreihe über den Einfluſs der Temperatur die letztere stets auf 30° gehalten wurde. Die Stromstärke betrug immer, mit Ausnahme der Serie über den Einfluſs der Stromstärke 0.45 Ampère. Hierbei mifst die einseitige Fläche der Kathode 15 cm^2; in den meisten Versuchen schlug sich aber auch Kupfer zum Teil auf der Rückseite der Kathode nieder.

1. Einfluſs der Rührgeschwindigkeit.

Für diese Versuchsreihe wurde folgender Elektrolyt benutzt:

$$\left.\begin{array}{rll} 0.5 & \text{Mole} & CuCl_2 \\ 0.5 & \text{„} & NaCl \\ 0 & \text{„} & HCl \end{array}\right\} \text{pro Liter.}$$

Die Stromstärke betrug 0.42 Ampère; die Temperatur war 30°. Diese Faktoren wurden während der Versuchsreihe konstant gehalten und nur die Tourenzahl der Rührer variiert und zwar durch Variation des den Motor treibenden Stromes. Die beiden Rührer hatten dieselbe Tourenzahl. Letztere wurde so ermittelt, dafs die Durchgänge des Knotens gezählt wurden, welcher sich an der Übersetzungsschnur zwischen Motor und Rührer befand. Durch Berechnung und durch Zählen bei langsamem Gang des Motors wurde der Faktor ermittelt, mit welchem die Zahl der Knotendurchgänge multipliziert werden mufste, um die Tourenzahl der Rührer zu erhalten. Sehr genau ist diese Methode zwar nicht, aber sie genügt vollkommen für unseren Zweck. In der folgenden Kurventafel und tabellarischen Zusammenstellung wird der Einfluſs der Rührgeschwindigkeit dargestellt. Die Bezeichnungen: Ausgeschieden, gelöst, ausgeschieden + gelöst, Voltameter, bedeuten niedergeschlagene, bezw. gelöste Kupfermengen bei den Versuchsbedingungen für die Zeitdauer von einer Stunde. Dies gilt auch für alle folgenden Kurven. Es mufs noch bemerkt werden, dafs als ausgeschiedene Menge diejenige in der Kurve aufgetragen ist, die beim Versuch erhalten wurde; eine Korrektur wegen Chlorürgehalt des ausgeschiedenen Kupfers ist nicht angebracht.

Unter „ausgeschieden“ ist also die pro Stunde im Elektrolysiergefäfs ausgeschiedene Kupfermenge zu verstehen, unter „gelöst“ die zur selben Zeit im Lösegefäfs vom Kupferblech weggelöste. Die Kurve „Voltameter“ zeigt die vom angewandten Strom nach dem Faraday'schen Gesetze abgeschiedene Kupfermenge. Die Kurve „gelöst + ausgeschieden“ giebt nach dem früher Gesagten die primäre Stromausbeute, also die Menge, die erhalten werden sollte, falls kein Kupfer nachträglich durch das Kupferchlorid wieder gelöst würde.

Bei dieser Versuchsreihe enthielt der Elektrolyt, wie oben angegeben, keine Salzsäure. Da zugleich die Kupferlösung ziemlich konzentriert ist, bildet sich eine ziemliche Menge Chlorür in der Lösung, und schlägt sich auf den Gefäfswänden, den Rührern u. s. w. nieder, natürlich auch etwas auf der Platinkathode.

(S. Tabelle 1, S. 52.)

Wie aus der Tabelle und der Kurventafel ersichtlich ist, nimmt mit zunehmender Rührgeschwindigkeit die ausgeschiedene Kupfermenge, also auch die resultierende Stromausbeute, stark ab. Bei

Tabelle 1. Einflufs der Rührgeschwindigkeit.

Tourenzahl	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute %	Primäre Stromausbeute %	Bemerkungen
0	0.3825	0.1328	0.5153	0.4982	16.2	103	Sämtliche Kupferniederschläge enthalten Chlorür.
100	0.2322	0.2526	0.4848	0.5040	46.1	96	
325	0.0281	0.4844	0.5125	0.5035	5.6	102	
625	−0.1190	0.6477	0.5287	0.4923	−24.2	107	
900	−0.2852	0.7603	0.4751	0.4864	−58.6	96	

(Siehe Kurventafel I, S. 53.)

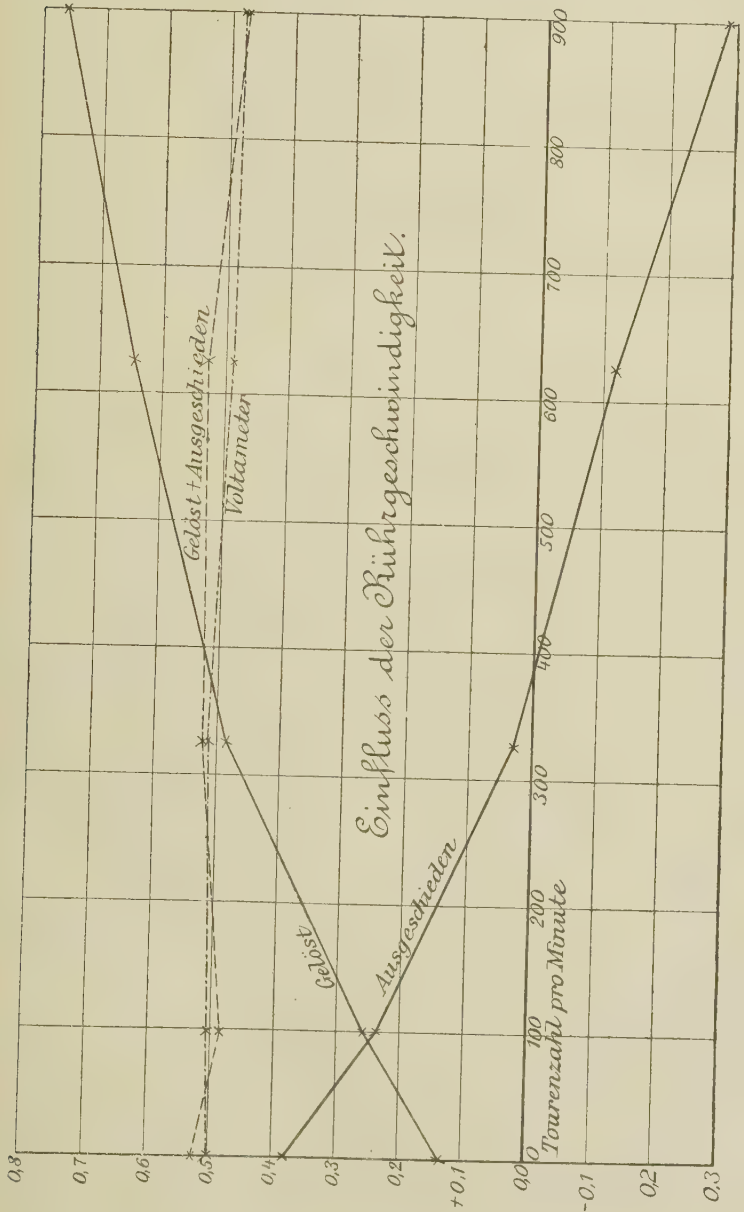
ca. 375 Touren pro Minute wurde an der Kathode schon kein Kupfer mehr abgeschieden. Bei den folgenden Versuchen wurde als Kathode eines der Kupferbleche benutzt, die zum Bestimmen der Löslichkeit im Lösegefäfs dienten, und es zeigte sich, dafs bei 625 Touren an der Kathode bei 0.4 Ampère und 30° Temperatur nicht nur nichts abgeschieden, sondern sogar Kupfer gelöst wurde. Die Löslichkeitskurve steigt mit zunehmender Rührgeschwindigkeit beträchtlich an. Der Grund hierfür ist folgender: Wie nachher bei der Versuchsreihe über den Einfluſs des Kupferchlorids näher gezeigt werden soll, ist das Kupferchlorid ein sehr gutes Lösungsmittel für Kupfer, wobei es sich zu Chlorür reduziert. Durch das Rühren werden immer neue Mengen Chlorid zur Kathode geführt und zugleich das gebildete Chlorür davon entfernt, so dafs die starke Zunahme der Löslichkeit mit der Rührgeschwindigkeitszunahme leicht verständlich ist.

Die primäre Stromausbeute scheint nicht von der Rührgeschwindigkeit abhängig zu sein, indem die Kurve „gelöst + ausgeschieden“ ziemlich parallel zur Horizontalachse verläuft. Wie aus der Kurventafel ersichtlich ist, fällt sie nahezu mit der Voltameterkurve zusammen, und aus der Tabelle ist zu entnehmen, dafs sie zwischen 96 % und 107 % schwankt.

Das ausgeschiedene Kupfer enthält Chlorür. Es wurde nur bei den drei ersten Versuchen Kupfer ausgeschieden. Dieses wurde in angegebener Weise untersucht. Die Prozentzahlen für den Gehalt an Kupfer im Niederschlage sind:

Tourenzahl	% Cu im Niederschlag
0	88
100	94
325	97

Es scheint also die vermehrte Rührgeschwindigkeit günstig zu wirken für die Reinheit des Niederschlages, wohl in der Weise, dafs die stark bewegte Flüssigkeit das Chlorür, das sich auf der Kathode absetzt, zum Teil wieder wegspült.



Kurventafel I.

Da die Rührgeschwindigkeit so stark auf die resultierende Stromausbeute einwirkt, wurden bei den folgenden Versuchsreihen die Rührer nicht mehr in Gang gesetzt. Hingegen wurde der Elektrolyt langsam durch die Gefäfse zirkulieren gelassen. Dafs viel auf die Gleichförmigkeit dieser Zirkulation ankommt, wenn man vergleichbare Zahlen erhalten will, dürfte nach dem Gesagten verständlich sein, da auch die Zirkulation eine Bewegung der Flüssigkeit ist. Sie wurde so reguliert, dafs nun stets 2 Tropfen pro Sekunde in die Gefäfse flossen.

2. Einfluſs der Sälzsäure.

Der verwendete Elektrolyt hatte die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{r} 0.5 \text{ Mole } CuCl_2 \\ 0.5 \text{ Mole NaCl} \\ \text{variable Mengen von HCl} \end{array}\right\} \text{ pro Liter.}$$

Die Stromstärke betrug 0.42 Amp., die Temperatur 30°. Die Rührer waren nicht in Thätigkeit.

Es wurden nun eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, bei welchen die Salzsäuremenge von 0 Molen bis 6 Molen im Liter variiert wurde. Im letzteren Fall ist also die Lösung in Bezug auf Salzsäure sechsfach normal, und es beginnt hierbei schon sich etwas Kochsalz aus der Lösung auszuscheiden, da seine Löslichkeit durch den Salzsäuregehalt zurückgedrängt wird. Der Elektrolyt nimmt eine immer stärker werdende Braunfärbung an, je mehr Salzsäure ihm zugesetzt wird. Sehr verdünnte Kupferchloridlösung ist blau, die blaue Farbe kommt den Kupriionen zu; wird die Lösung stärker konzentriert, so wird sie grün. Letzteres ist also die Farbe der nicht dissoziierten Molekeln; auch das feste Kupferchlorid ist ja grün. Geben wir noch starke Salzsäure zu, so wird die Lösung braun. Es liegt die Annahme nahe, dafs sich mit der Salzsäure ein komplexes Salz, eine Art Kupferwasserstoffchlorid, bilden wird, dessen Anionen braun gefärbt sind.

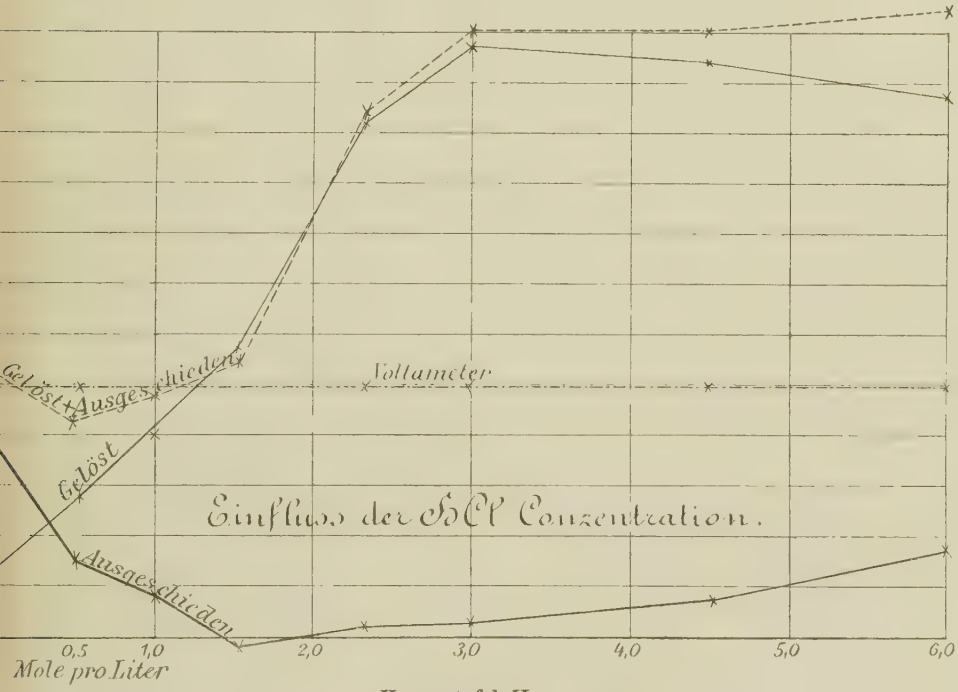
Die Ergebnisse dieser Serie sind in der Tabelle 2 und der dazugehörigen Kurventafel ausgesprochen.

(S. Tabelle 2, S. 55.)

Mit zunehmender Konzentration an Salzsäure fällt die resultierende Stromausbeute stark ab, bei 1.5 Molen HCl wurde sogar

Tabelle 2. Einflufs der Salzsäure.

Mole HCl pro Liter	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
0	0.3869*	0.1328	0.5197	0.4982	77.5	104	* Die Niederschläge
0.5	0.1500*	0.2778	0.4278	0.4972	33.3	86	enthalten Chlorür,
1.0	0.0751	0.4018	0.4769	0.4978	15.3	96	namentlich auf der
1.5	−0.0402	0.5720	0.5318	0.4948	−8.1	107	Rückseite des Ka-
2.25	+0.0284	1.0195	1.0479	0.4984	+5.7	210	thodenbleches, die
3.0	0.0293	1.1805	1.2098	0.4981	5.9	243	von d. Stromlinien
4.5	0.0679	1.1389	1.2068	0.4942	13.4	244	weniger getroffen
6.0	0.1703	1.0726	1.2429	0.4980	34.2	250	wird.



Kurventafel II.

etwas Kupfer an der Kathode gelöst. Bei den folgenden Punkten wurde als Kathode auch wie bei 1.5 Molen ein Kupferblech verwendet.

In der Gegend von 2 Molen beginnt die resultierende Stromausbeute wieder langsam zu wachsen. Die Löslichkeit des Kupfers

nimmt mit wachsendem HCl-Gehalt anfangs rapid zu, nachher schwächer, sie erreicht ein Maximum und beginnt langsam zu fallen. Die primäre Stromausbeute steht zuerst auf der Höhe des Voltameters, beginnt dann rasch zu steigen bis auf den doppelten Wert desselben, geht sogar noch etwas höher, und verläuft dann horizontal.

Diese Erscheinungen lassen sich folgendermafsen erklären: Die Salzsäure ist ein Lösungsmittel für Kupferchlorür. Wie wir gesehen haben, bildet sich Chlorür an der Kathode, in dem dort das niedergeschlagene Kupfer zum Teil wieder gelöst wird. Die Salzsäure begünstigt nun eine stete Neubildung von Chlorür an der Kathode, indem sie das dort gebildete Produkt weglöst, oder mit anderen Worten: Die Salzsäure begünstigt die Löslichkeit des Kupfers, indem sie das Chlorür löst. Natürlich löst die stärkere Salzsäure auch etwas mehr metallisches Kupfer als die schwächere, doch ist die Löslichkeit des Kupfers in Salzsäure sehr gering. Des erwähnten Umstandes wegen mufs also die Löslichkeitskurve steigen, diejenige der resultierenden Stromausbeute fallen.

Fügen wir noch mehr Salzsäure zu, so werden wir zu dem Punkte kommen, wo genügend Salzsäure zugegen ist, um sämtliches Chlorür sofort aufzunehmen, ein weiterer Zusatz kann in dieser Richtung nicht mehr viel ändern, und die Kurve für Löslichkeit und resultierende Stromausbeute müfsten ungefähr horizontal gehen. Nun hat aber die Salzsäure noch eine andere Wirkung. Durch ihre Chlorionen wird die Dissoziation des Kupferchlorids zurückgedrängt, dessen Lösefähigkeit für Kupfer nimmt dadurch ab, da ja dann weniger Kupriionen in Lösung sind, und also auch weniger Kupferatome der Kathode deren eine elektrische Ladung aufnehmen können, um als Kuproionen in den Elektrolyten zu gehen. Es mufs also einen Punkt geben, wo die Löslichkeit wieder zurückgeht. Betrachten wir unsere Kurven, so sehen wir, dafs die resultierende Stromausbeute schon zu steigen beginnt, während die Löslichkeit noch stark wächst. Das wäre aus dem Gesagten allein noch nicht verständlich. Wie schon bemerkt, bewirkt der Zusatz von Salzsäure dadurch eine Zunahme der Löslichkeit, weil das gebildete Chlorür von der Salzsäure aufgenommen wird. Der Salzsäurezusatz bedingt also eine Anreicherung an Kuproionen im Elektrolyten. Da aber diese die doppelte Stromausbeute ergeben, so steigt die Kurve für die resultierende Stromausbeute schon an, während die Löslichkeit noch zunimmt. Dafs mit Zunahme des Salzsäuregehaltes sich immer mehr Kuproionen an der Elektrolyse beteiligen, ersieht man am

besten aus dem Verlauf der primären Ausbeute. Während sie anfangs ungefähr gleich der des Voltameters ist, steigt sie bald auf das Doppelte, was sich nicht anders wohl erklären läfst. Merkwürdig ist allerdings dabei, dafs sie sogar über den doppelten Betrag des Voltameters ansteigt. Dafs die wirkliche primäre Stromausbeute im Elektrolysiergefäfs etwas tiefer sein wird als unsere Kurve angiebt, wurde schon eingangs der Untersuchung über die Kupferabscheidung aus Chloridlösungen erwähnt, da jedenfalls die Löslichkeit des Kupfers im elektrolytischen Troge etwas geringer ist, als im Lösegefäfs. Die nächste Umgebung der Kathode zeigt doch stets eine, wenn auch geringe Verarmung an Kupriionen und daher auch eine etwas verminderte Löslichkeit, doch scheint dieser Umstand darum nicht soviel auszumachen, da ja bei geringem Gehalt an Salzsäure die primäre Stromausbeute auch ungefähr auf Voltameterhöhe steht, und da sie sich bei der Versuchsreihe über die Rührgeschwindigkeit in ziemlich engen Grenzen um dieselbe bewegt. Ein Chlorürgehalt des ausgeschiedenen Kupfers, der die Ausbeute etwas zu hoch erscheinen läfst, kann auch nicht viel ausmachen, da das bei starkem Salzsäuregehalt ausgeschiedene Kupfer ziemlich rein war. Wie schon angedeutet, spricht die Farbenänderung der Lösung dafür, dafs bei starker Konzentration an Säuren sich Komplexe zu bilden beginnen; doch ist eine Erhöhung der Ausbeute dadurch nicht möglich, da man doch nicht wohl halbwertiges Cu annehmen kann.

Die Reinheit des Kupfers wird durch vermehrten Salzsäuregehalt in günstigem Sinne beeinflufst. Analysiert wurden allerdings nur die Niederschläge von den Versuchen bei 0, 0.5 und 6 Molen, da die niedergeschlagene Menge bei den zwischenliegenden Punkten klein war. Während bei 0 Molen HCl der Gehalt an Kupfer nur ca. 90% des Niederschlages betrug, stieg er bei 0.5 Molen auf 94% und bei 6 Molen auf 99% an.

Die Ergebnisse dieser Serie deuten darauf hin, dafs man, um keine zu schlechte Stromausbeute zu bekommen, entweder aus ganz schwach sauren Chloridlösungen das Kupfer abzuscheiden hätte, oder dann aus ganz stark sauren. Für die Erzielung gröfserer Reinheit des Kupfers, das heifst zur Erreichung eines Minimalgehaltes an Chlorür, wäre, falls nicht durch andere Zusätze, wie Kochsalz, für die Reinheit des Kupfers gesorgt wird, letzteres günstiger.

3. Einfluſs eines Zusatzes von Kochsalz.

Angewendeter Elektrolyt:

$$\left.\begin{array}{r} 0.2 \text{ Mole } CuCl_2 \\ 0.2 \text{ Mole HCl} \\ \text{variable Mengen von NaCl} \end{array}\right\} \text{ pro Liter.}$$

Stromstärke 0.42 Amp. Temperatur 30°; die Rührer wurden nicht benutzt, nur die Lösung zirkulierte in der angegebenen Weise.

Die zugesetzte Kochsalzmenge wurde variiert zwischen den Grenzen 0 und 3 Mole NaCl pro Liter. Der Salzsäuregehalt ist bei dieser Serie ziemlich niedrig gewählt. Die Ergebnisse sind dargestellt in der Tabelle 3 und der nachfolgenden Kurventafel.

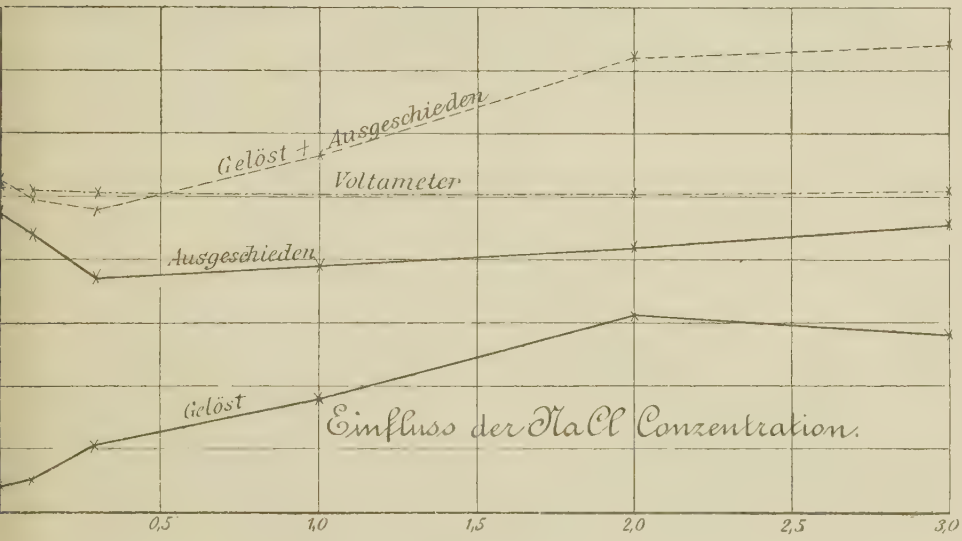
Tabelle 3. Einfluſs des Kochsalzes.

Mole NaCl pro Liter	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
0	0.4748	0.0401	0.5149	0.5104	93.0	100.9	Chlorür auf d. Kathode.
0.1	0.4414	0.0511	0.4925	0.5055	87.3	97.4	Chlorür auf d. Kathode.
0.3	0.3717	0.1076	0.4793	0.5016	74.1	95.6	Spuren von Chlorür.
1.0	0.3908	0.1853	0.5761	0.5038	77.6	114.4	Kein Chlorür mehr sichtbar.
2.0	0.4153	0.3123	0.7276	0.5035	82.5	144.5	Kein Chlorür. Cu etwas krystallinisch.
3.0	0.4523	0.2837	0.7360	0.5056	89.3	145.3	Kein Chlorür. Cu stark krystallinisch.

(S. Kurventafel III, S. 59.)

Wenn wir dieses Kurvenbild mit demjenigen bei der Salzsäurereihe vergleichen, so fällt uns eine starke Ähnlichkeit der beiden auf. Es ist dies ja auch nicht verwunderlich, da wir in beiden Fällen Chlorionen zusetzen. Der Hauptunterschied zwischen beiden Kurventafeln ist der, daſs bei der letzteren derselben die Lösekurve bedeutend tiefer, die Kurve der resultierenden Stromausbeute dagegen bedeutend höher liegt. Die Erklärung für den Verlauf der Kurven ist dieselbe wie bei der Salzsäure, auch das Kochsalz hat die Fähigkeit, das Kupferchlorür zu lösen; ein Zusatz von Kochsalz bewirkt, daſs verdünnte blaugefärbte Kupferchloridlösung grün

wird; es findet also ein Rückgang in der Anzahl der Kupriionen statt, daher auch das nachherige Wiederansteigen der resultierenden Stromausbeute. Auch hier liegt das Minimum der resultierenden Stromausbeute vor dem Maximum der Löslichkeit, das heifst, auch hier bringen Kuproionen, die sich mehr und mehr an der Elektrolyse beteiligen, ein Ansteigen der resultierenden Stromausbeute trotz der



Kurventafel III.

noch ansteigenden Löslichkeit hervor. Dafs dies wirklich der Fall ist, zeigt auch hier die resultierende Stromausbeute. Sie ist anfangs auf der Höhe des Voltameters, steigt aber bald an. Sie steigt aber nicht so stark, wie bei der Salzsäurekurve, und erreicht unter den angewandten Bedingungen nur ungefähr das Anderthalbfache des Voltameterbetrages.

Die Reinheit des niedergeschlagenen Kupfers ist wesentlich abhängig von dem Gehalt der Lösung an Kochsalz, wie dies auch schon von A. Coehn und O. Lenz in der früher erwähnten Arbeit betont wurde. Es wurden analysiert die Niederschläge bei 0, 0.1, 1.0 und 3.0 Molen NaCl. Der Kupfergehalt des Niederschlages betrug:

Mole NaCl	Kupfer
0	93 %
0.1	96 „
1.0	99 „
2.0	99 „

Der geringen analysierten Menge wegen (die Versuche dauerten je nur $^1/_2$ Stunde und es wurden dann die Resultate auf 1 Stunde umgerechnet) können die Versuchsfehler dabei wohl 1 % betragen.

Ein Kochsalzzusatz wirkt also vermindernd auf den Chlorürgehalt des ausgeschiedenen Kupfers. Da die resultierende Stromausbeute höher liegt als bei Salzsäurezusatz, so ist jedenfalls ein Kochsalzgehalt im Elektrolyten vorteilhafter. Bei starkem Zusatz von NaCl schied sich das Kupfer nicht mehr dicht, sondern stark krystallinisch ab.

4. Einfluſs der Kupferchloridkonzentration.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

$$\left.\begin{array}{r} 0.5 \text{ Mole NaCl} \\ 0.1 \quad \text{,,} \quad \text{HCl} \\ \text{variable Mengen von } CaCl_2 \end{array}\right\} \text{ pro Liter.}$$

Stromstärke 0.42 Amp. Temperatur 30°. Die Rührer sind nicht in Thätigkeit.

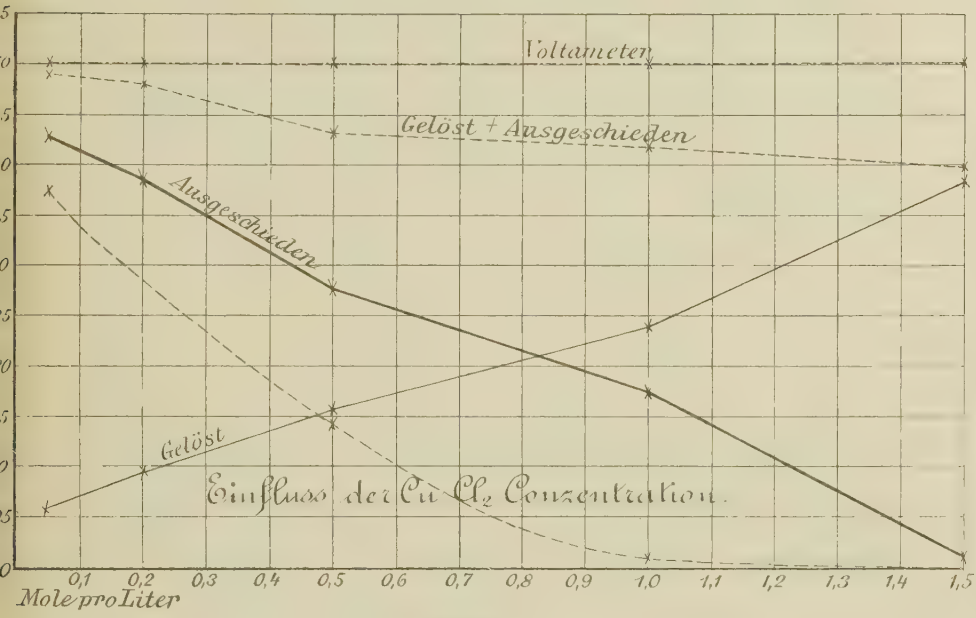
Die Kupferchloridmenge wurde variiert zwischen den Grenzen 0.05 und 1.5 Mole pro Liter.

Die Ergebnisse dieser Serie zeigen Tabelle 4 und zugehörige Kurventafel.

Tabelle 4. Einfluſs der Kupferchloridkonzentration.

Mole $CuCl_2$	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
0.05	0.4314[1]	0.0594	0.4908	0.5010	86.1	79.9	[1] Wasserstoffentwickelung, das Cu ist schwammig.
0.2	0.3868[2]	0.0968	0.4836	0.5023	77.0	96.3	[2] Nicht mehr schwammig.
0.5	0.2796[3]	0.1537	0.4333	0.5007	55.8	86.5	[3] Chlorür auf der Kathode.
1.0	0.1764[4]	0.2458	0.4222	0.5036	35.0	83.8	[4] Der Niederschlag scheint bloſs noch aus Chlorür zu bestehen.
1.5	0.0127[4]	0.3870	0.3997	0.5048	2.5	79.1	

Wie man sieht, nimmt die resultierende Stromausbeute mit der Zunahme der Konzentration an Kupferchlorid rasch ab, die Löslichkeit dagegen ungefähr proportional der Kupferchloridkonzentration



Kurventafel IV.

zu. Die Kurve für die primäre Stromausbeute ist hier jedenfalls unsicher, nehmen wir die ausgeschiedene Menge zur Konstruktion der Kurve der primären Stromausbeute, so fällt letztere von Voltameterhöhe an etwas nach abwärts. Da hier alle Niederschläge bei gröfserer Kupferchloridkonzentration stark chlorürhaltig sind und zwar, was auf den Verlauf der Kurve sehr von Einflufs ist, in ganz verschiedenem Mafse, so würde die eigentliche Kurve der resultierenden wie auch der primären Stromausbeute anders liegen. Für die analysierten Niederschläge wurde dann das Kupfer, das als Chlorür an Chlor gebunden ist, abgerechnet und nur die Prozente von metallischem Kupfer aufgetragen. Bedeutet x die Prozentzahl Kupfer in dem chlorürhaltigen Niederschlag, so ist die in Prozent ausgedrückte Menge x' des als metallisches Kupfer vorhandenen gleich $2.79x - 179.4$, wie sich durch Abrechnung des Chlorürs leicht ergiebt. Tragen wir in der Kurve der resultierenden Stromausbeute die so erhaltenen Punkte auf, so nimmt sie die Lage der gestrichelten, durch ge-

bogene Linien dargestellten Kurve an. Da sich auch auf dem Kupferblech im Lösegefäfs Chlorür niedergeschlagen hatte, das sich nicht abrechnen läfst, so kann hier über die Kurve der primären Ausbeute nichts gesagt werden. Soviel ist sicher, dafs durch vermehrten Gehalt an Kupferchlorid die resultierende Stromausbeute stark ab-, die Löslichkeit stark zunimmt. Betreffend den Chlorürgehalt des ausgeschiedenen Kupfers ist schon angedeutet worden, dafs derselbe stark von der Kupferchloridkonzentration abhängig ist. Es wurden analysiert die Niederschläge bei 0.05, 0.5 und 1.0 Molen $CuCl_2$. Es ergab sich:

Mole $CuCl_2$	% Cu im Niederschlag
0.05	95
0.5	83
1.0	64

Wie ersichtlich ist, nimmt der Gehalt an Kupfer ab, derjenige an Chlorür also zu, je konzentrierter die Chloridlösung ist. Berechnen wir nach dem oben angegebenen Ausdruck $x' = x \cdot 2.79 - 179.4$, wobei x die angegebenen % Cu, x' die als metallisches Kupfer im Niederschlag enthaltenen % Cu bedeuten, so erhalten wir:

Mole $CuCl_2$	% Cu-Met. im Niederschlag
0.05	87
0.5	53
1.0	0

Bei dem letzten Versuch besteht also der Niederschlag, wie schon das Aussehen desselben zeigte (siehe Bemerkungen in Tabelle 4) nur aus Chlorür. (Chlorür enthält 64.1 % Cu).

Die Versuchsreihe über den Einflufs der Kupferchloridkonzentration zeigt also, dafs sowohl die resultierende Stromausbeute, wie auch die Reinheit des Niederschlages mit der Zunahme des Kupferchloridgehaltes im Elektrolyten abnehmen, und daraus ergiebt sich die Folgerung, dafs zur Abscheidung von Kupfer aus Lösungen von Kupferchlorid die Konzentration des letzteren niedrig zu wählen ist. Zu niedrig kann man allerdings auch nicht gehen, da von einer bestimmten Grenze an abwärts das Kupfer schwammig wird, wie der erste Versuch zeigt. Das Schwammigwerden könnte allerdings durch Anwendung geringerer Stromdichte entsprechend vermindert werden.

5. Einfluſs der Temperatur.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

0.2 Mole $CuCl_2$
0.2 Mole NaCl } pro Liter.
0.2 Mole HCl

Stromstärke 0.42 Amp. Temperatur variabel. Die Rührer werden nicht gebraucht, bloſs Laugenzirkulation.

Die Temperatur wurde variiert innerhalb der Grenzen 12° u. 85°; die Temperaturgrade sind in der Kurventafel als Abszissen aufgetragen.

Die Ergebnisse zeigen Kurventafel und Tabelle 5.

Tabelle 5. Einfluſs der Temperatur.

Temperaturgrade	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
12	0.4638	0.0282	0.4920	0.5000	92.7	98.4	
25	0.4572	0.0542	0.5114	0.5052	90.5	101.2	
40	0.3352	0.1196	0.4548	0.5023	66.7	90.5	
60	0.0943	0.2541	0.3484	0.5093	18.5	68.4	
85	−0.4331	0.6488	0.2157	0.5010	−86.4	43.0	

(S. Kurventafel V, S. 64.)

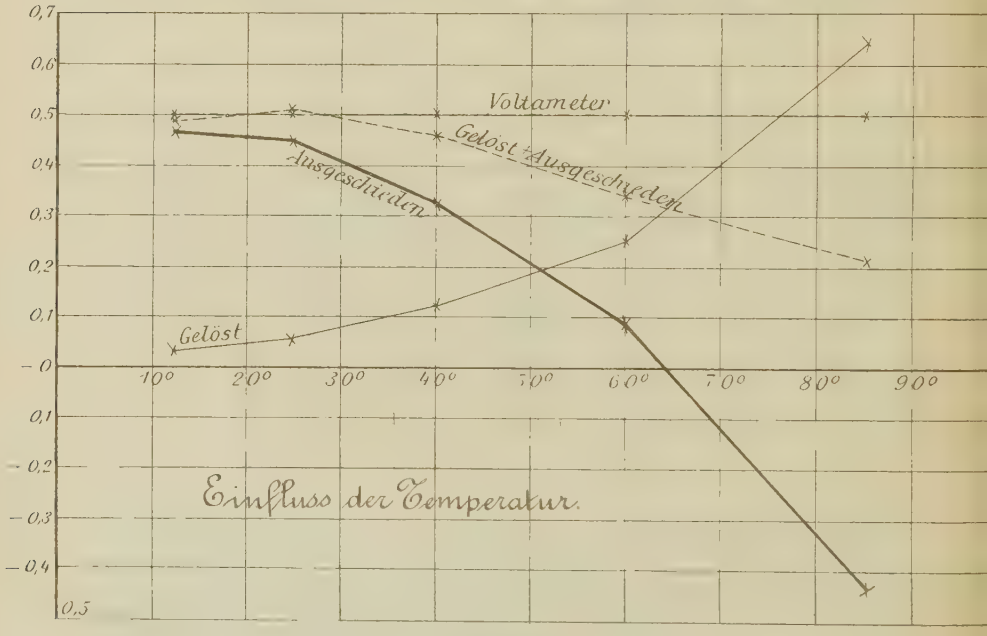
Bei einer Vergleichung dieses Kurvenbildes mit demjenigen, das den Einfluſs der Konzentration an Kupferchlorid darstellt, fällt die Ähnlichkeit der beiden sofort ins Auge. Eine Zunahme der Temperatur bewirkt also dasselbe, was eine Vermehrung der Kupferchloridkonzentration, die resultierende Stromausbeute nimmt ab, die Löslichkeit steigt. Wie die Kurve der resultierenden Stromausbeute zeigt, scheidet sich unter den angewandten Bedingungen bei 65° kein Kupfer mehr an der Kathode ab, trotzdem ein Strom von 0.4 Amp. durch den elektrolytischen Trog geht. Steigern wir die Temperntur noch höher, und hängen das Kupferblech als Kathode in das Elektrolysiergefäſs, so löst sich davon Kupfer auf, und zwar bei 85° gegen $^1/_2$ g pro Stunde.

Die Kurve der primären Stromausbeute sinkt von Voltameterhöhe an etwas und bei 85° ziemlich stark.

Untersucht wurden die Niederschläge bei 25, 40 und 60°; bei 85° hatte sich nichts niedergeschlagen und bei 12° war der Niederschlag schwammig. Die erhaltenen Zahlen sind:

Temperatur:	% Cu im Niederschlage:
25°	99
40°	97
60°	91

Daraus ist folgendes ersichtlich: Unterhalb einer gewissen Temperaturgrenze wird der Niederschlag schwammig; bei den ge-



Kurventafel V.

wählten Bedingungen trat dies bei 12° schon ein. Erhöhen wir die Temperatur, so wird der Niederschlag dicht und verhältnismäfsig rein, dies war bei Zimmertemperatur (25° im vorliegenden Falle) erreicht. Gehen wir noch höher, so wird das ausgeschiedene Kupfer stärker chlorürhaltig.

Sowohl die Kurve der resultierenden Ausbeute, wie auch die Analysen über die Reinheit des Kupferniederschlages sprechen dafür, dafs es nicht vorteilhaft wäre, für die Ausscheidung von Kupfer

bei der Elektrolyse von Kupferchloridlösungen die Temperatur noch besonders zu erhöhen, man wählt am besten Zimmertemperatur.

Es mag an dieser Stelle noch bemerkt werden, dafs diejenigen Versuche, wo das Kupfer schwammig niedergeschlagen wurde, nur je eine Viertelstunde in Gang gehalten wurden, um ein Herabfallen des Kupfers zu vermeiden. Sie wurden durch vorsichtiges Eintauchen in Alkohol und mehrmaliges Abbrennen desselben getrocknet.

6. Einfluſs der Stromstärke.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

0.2 Mole $CuCl_2$
0.1 Mole NaCl } pro Liter.
0.2 Mole HCl

Stromstärke variabel, Temperatur 30°.

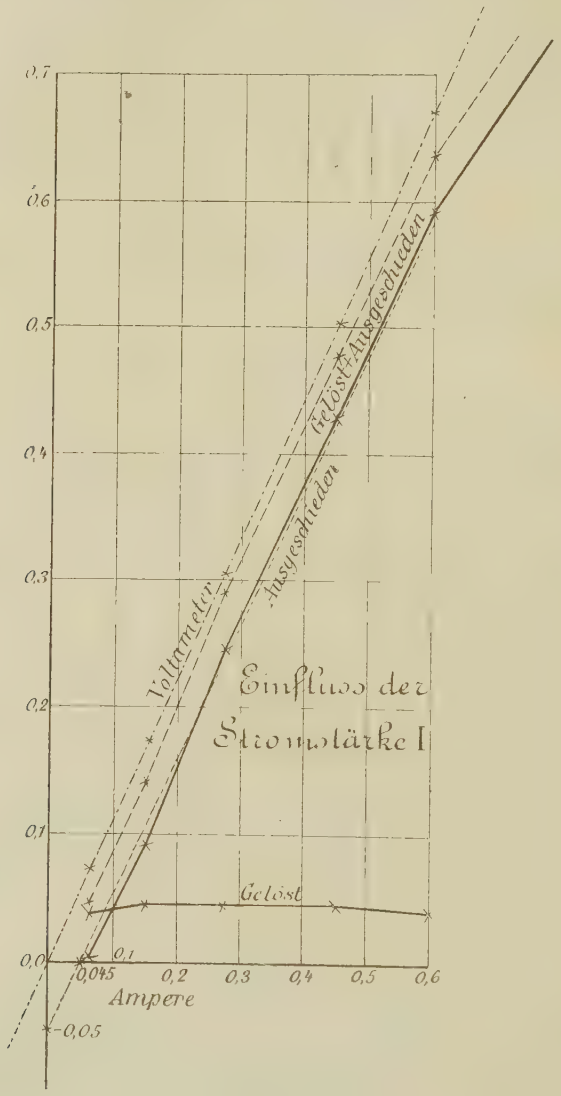
Die Rührer sind aufser Thätigkeit.

Die Stromstärke wurde variiert zwischen den Grenzen 0.06 bis 0.6 Amp. Die einseitige Fläche des Pt-Bleches betrug 15 cm^2. Es wurde nur einseitig benutzt, aber es schied sich meistens auch etwas Kupfer auf der Rückseite desselben ab. Bei den Chlorür enthaltenden Niederschlägen war es namentlich die Rückseite des Platinbleches, welche stark mit Chlorür bedeckt war.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle 6 und in den zwei folgenden Kurventafeln aufgezeichnet. Die erste Kurventafel ist ganz so wie die bisherigen angefertigt. In der zweiten Tafel sind sämtliche Zahlen des ausgeschiedenen Kupfers auf gleiche Stromstärke reduziert, und zwar, in Übereinstimmung mit den anderen Versuchsreihen, auf eine solche Stromstärke, die pro Stunde 0.500 g Kupfer abscheidet.

Es betrifft diese Reduktion auf gleiche Stromstärke nur die Zahlen der resultierenden Stromausbeute. Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, ist die Löslichkeit nicht von der Stromstärke abhängig. Hier mufs nun allerdings gesagt werden, dafs wir ja die Löslichkeit nicht im elektrolytischen Troge selber messen, sondern in dem stromlosen Lösegefäfs, und wenu, wie wir früher gesagt haben, die Löslichkeit im Elektrolysiergefäfs wegen der Verarmung an Kuprionen um die Kathode wahrscheinlich etwas kleiner sein wird, so mufs sich das hier in der Weise geltend machen, dafs die Löslichkeitskurve nicht horizontal verlaufen sollte, sondern sie wird wahrscheinlich mit zunehmender Stromstärke etwas sinken.

Nehmen wir an, die Löslichkeit könne auch im Elektrolysiergefäfs bei verschiedener Stromstärke annähernd als Konstante an-



Kurventafel VI.

gesehen werden, so ergiebt sich, dafs wir für die Kurve der resultierenden Stromausbeute eine Gerade erhalten müssen, die parallel ist zur Voltametergeraden.

Es sei y die in einer bestimmten konstanten Zeit z (bei unseren Versuchen eine Stunde) niedergeschlagene Kupfermenge, i sei die Stromstärke und α das elektrochemische Äquivalent für Kupfer (1.184 g pro Stunde); ferner bedeute k die Löslichkeit des Kupfers in dem Elektrolyten pro Stunde. Sie ist nach unseren Versuchen im Mittel 0.045.

Dann heifst die Gleichung der Voltametergeraden $y = \alpha i z$ und diejenige der resultierenden Stromausbeute mufs dann heifsen $y = \alpha i z - k z$ die Richtungskoëffizienten $\frac{dy}{di}$ für die beiden Geraden sind: Bei der Voltametergeraden $\frac{dy}{di} = \alpha z$, bei der resultierenden Stromausbeute $\frac{dy}{di} = \alpha z$, das heifst, die beiden Geraden müssen parallel sein. Wie unsere Kurventafel zeigt, stimmen die Versuche so weit mit der Rechnung überein. Bestimmen wir noch die Schnitte der Kurve der resultierenden Stromausbeute mit den Achsen, so erhalten wir: Schnitt mit der i-Achse: $o = \alpha i_0 z - k z$; $i_0 = \frac{k}{\alpha}$ $= \frac{0.045}{1.184} = 0.038$ oder abgerundet 0.04; sehen wir in unserer Figur nach, so finden wir die Rechnung so ziemlich bestätigt; die wahrscheinlichste (punktiert gezeichnete Gerade) der resultierenden Ausbeute schneidet die i-Achse zwischen 0.04 und 0.05. Für den Schnitt mit der p-Achse giebt die Rechnung den Wert $-k$, also -0.045, unsere Gerade schneidet ungefähr bei -0.05. Die Kurve für die resultierende Stromausbeute kann natürlich nur so lange eine Gerade sein, als das Faraday'sche Gesetz in Bezug auf Kupfer erfüllt ist. Bis 0.6 Amp. ist das bei unserem Versuch annähernd der Fall. Von da an aber weicht die Kurve der resultierenden Stromausbeute von der Geraden ab, wie ein Punkt bei 0.9 Amp. zeigt, wobei sich Wasserstoff entwickelte und der Kupferniederschlag schwammig war.

Die Kurventafel II soll hauptsächlich zeigen, wie die primäre und sekundäre Stromausbeute ansteigen, solange das Faraday'sche Gesetz erfüllt ist, von da an aber beginnen sie wieder zu sinken.

Dafs dies theoretisch auch so sein mufs, kann man leicht erkennen, wenn man die Gleichung der resultierenden Stromausbeute aufstellt. Diese erhält die Form $(y - 0.5)\, i = -0.5 \cdot \frac{k}{\alpha}$, das heifst es ist eine Hyperbel, die sich einerseits asymptotisch der y-Achse,

Tabelle 6. Einflufs der Stromstärke.

Ampère	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
0.06	0.0033	0.0398	0.0431	0.0703	4.7	6.1	
0.15	0.0878	0.0468	0.1346	0.1743	50.4	77.2	
0.27	0.2428	0.0516	0.2944	0.3038	79.7	96.9	
0.45	0.4302	0.0448	0.4750	0.5055	85.1	93.9	
0.60	0.5913	0.0420	0.6330	0.6714	88.0	94.9	
0.95	0.8720	0.0442	0.9162	1.1108	78.5	82.5	Cu schwammig Wasserstoffentw.

(S. Kurventafel VII, S. 69.)

andererseits der Voltametergeraden nähert. Wie aber der letzte Punkt bei 0.9 Amp. zeigt, weicht die Kurve von der Voltametergeraden wieder ab, da hier das Faraday'sche Gesetz schon nicht mehr erfüllt ist.

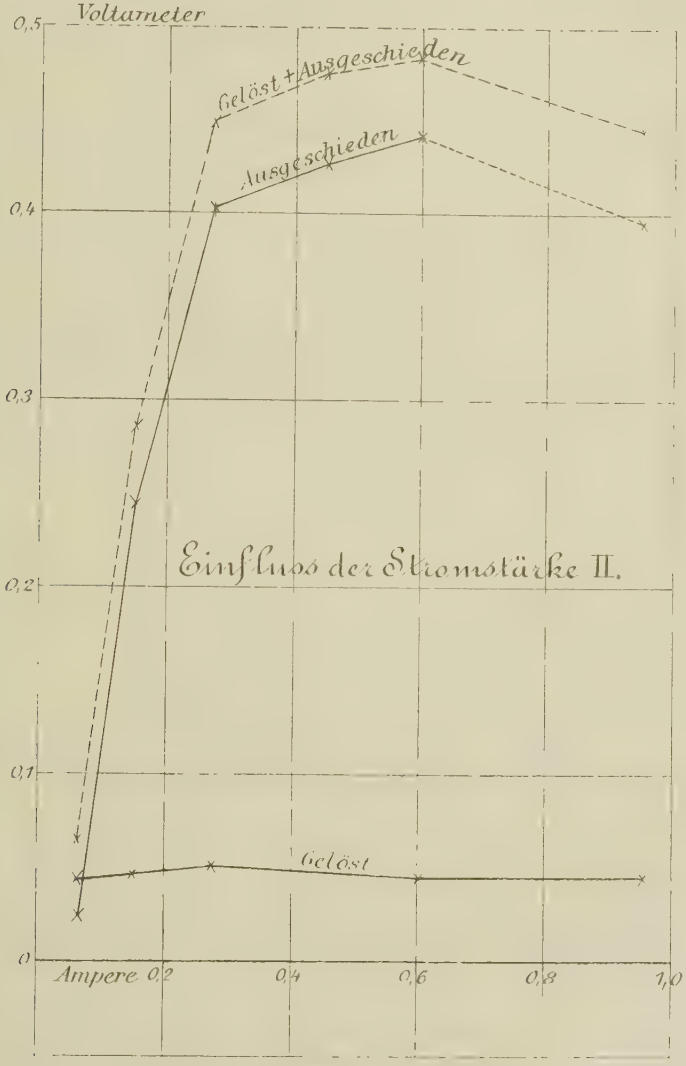
Ein deutlicher Einflufs der Stromstärke in Bezug auf den Chlorürgehalt des Kupferniederschlages zeigte sich bei den untersuchten Niederschlägen nicht.

Da die resultierende Stromausbeute. wie die 2. Tafel zeigt, mit der Stromstärke ansteigt, eben weil die Löslichkeit von der Stromstärke nicht abhängt, so ist es günstig, eine möglichst hohe Stromdichte zu wählen zur Ausscheidung des Kupfers aus Chloridlösungen; doch darf sie nur so hoch sein, dafs das Faraday'sche Gesetz noch annähernd erfüllt ist, da sonst die resultierende Ausbeute wieder sinkt und der Kupferniederschlag schwammig wird.

Es wurden zum Schlufs noch ein paar Versuche angestellt von längerer Dauer, um zu sehen, ob sich nun wirklich ganz Chlorür freies Kupfer erhalten läfst.

Die Salzsäuremenge wurde gering gewählt, 0.1 Mole pro Liter, die $CuCl_2$-Konzentration betrug auch 0.1 Mole pro Liter. Zuerst wurde 1.0 Mole Kochsalz zugegeben; es zeigte sich, dafs das ausgeschiedene Kupfer sehr schön metallisch war, aber nicht dicht, es bildeten sich feine Federchen und Ästchen von Kupfer auf der Elektrode. Die Stromstärke betrug 0.15 Amp. pro 15 cm^2 einseitige Elektrodenfläche. Der Kochsalzbetrag wurde nun kleiner gewählt, nur 0.1 Mole pro Liter, es ergab sich, dafs das Kupfer etwas Chlorür enthielt. Am besten zeigte sich folgender Elektrolyt:

0.1 Mole $CuCl_2$, 0.1 Mole HCl und 0.4 Mole NaCl pro Liter. Bei einem Versuch wurde eine Stromstärke von 0.12 Amp. gewählt und



Kurventafel VII.

so bei sehr langsamer Laugenzirkulation elektrolysiert (die durchgeflossene Menge Flüssigkeit betrug 1—2 Liter pro 24 Stunden). Es wurden 1.5545 g Kupfer niedergeschlagen auf dem Platinblech. Nachdem es in Salpetersäure wieder gelöst und daraus nieder-

geschlagen war, ergab sich 1.5530. Der Niederschlag enthielt also 99.90 % Cu. Es wurden dabei 89.4 % Stromausbeute erhalten.

Mit demselben Elektrolyten wurde dann noch ein Versuch bei geringerer Stromdichte ausgeführt, um einen ganz dichten Niederschlag zu erhalten, da der oben genannte noch Spuren von Knospenbildung an den Kanten zeigte. Hierbei mufste selbstredend die Stromausbeute fallen, nach dem über den Einflufs der Stromstärke auf die resultierende Stromausbeute Gesagten. Sie ergab sich zu 52 %. Die Laugenzirkulation war sehr langsam, ca. 1 Liter in 24 Stunden, die Stromstärke 0.06 Amp. Es wurden ausgeschieden 1.4894 g Cu. Dasselbe wurde in HNO_3 gelöst und die Lösung zur Elektrolyse auf zwei Pt-Schalen verteilt. In den Schalen ergab sich zusammen 1.4891 g Cu; die Reinheit beträgt also 99.98 %. Es läfst sich mit diesem Elektrolyten chemisch reines Kupfer abscheiden. Nach dem früher Gesagten ist die Cu-Abscheidung auch aus ganz stark salzsauren Lösungen denkbar; darüber wurden keine Versuche mehr angestellt.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Sie besteht aus folgenden zwei Teilen:

A. Studien zur Extraktion des Kupfers.

B. Studien zur Abscheidung desselben.

A. Studien zur Extraktion des Kupfers.

Nach der vorhandenen Litteratur und der vorliegenden Arbeit gestaltet sich das Verhalten einer Schwefelkupferelektrode folgendermafsen:

α) Cu_2S als Anode.

1. Cu_2S als Anode in schwefelsaurer Lösung:

Das Kupfer geht als Kupriion in Lösung. Der Schwefel scheidet sich ab und veranlafst Übergangswiderstände. Nach Bernfeld wird er bei höheren Stromdichten oxydiert. Nach der vorliegenden Untersuchung ist dies bei technisch anwendbaren Stromdichten (Stromdichten bis 30 Amp./dm², spezifisches Gewicht der Säure 1.225) nicht der Fall. Die Klemmenspannung des Troges unterliegt starken Schwankungen.

2. Cu_2S als Anode in Salzsäurelösung:

Das Kupfer geht auch bei Überschufs an frei abgeschiedenem Chlor zum Teil als Kuproion in Lösung. Über die Abhängigkeit des Mengenverhältnisses von Kupro- und Kupriionen von Strom-

dichte, Säuredichte und Temperatur sind abschliefsende Untersuchungen noch nicht gemacht. Aus der vorliegenden Arbeit ergiebt sich nur, dafs bei verschiedenen Stromdichten (3—90 Amp./dm^2) und verschiedenen Säurekonzentrationen (0.1—10 normal) Chlorür entsteht. Der Schwefel wird durch das naszente Cl zu H_2SO_4 oxydiert.

3. Cu_2S als Anode in alkalischer Lösung:

Hierüber liegen Bernfeld's Untersuchungen vor. Das Metall wird ins Hydroxyd übergeführt. Der Schwefel wird durch alle Oxydationsstufen bis zu Schwefelsäure oxydiert.

β) Cu_2S als Kathode.

1. Cu_2S als Kathode in saurer Lösung:

Hierüber giebt Bernfeld an: An der Kathode entsteht Schwefelwasserstoff, der metallische Bestandteil bleibt an der Elektrode zurück.

2. Cu_2S als Kathode in alkalischer Lösung:

Nach Bernfeld geht der Schwefel als Ion in Lösung, der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück. Die vorliegende Untersuchung bestätigt dies. Die Klemmenspannung des Troges bleibt sehr konstant.

B. Abscheidung des Kupfers.

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich mit der Abscheidung des Kupfers aus Kupferchloridlösungen. A. Coehn und O. Lenz fanden darüber schon folgendes:

Aus Chlorid läfst sich das Kupfer schwerer niederschlagen als aus Chlorürlösungen. Ein Zusatz von Salzsäure kann nicht verhindern, dafs sich Chlorür auf das Kupfer mit niederschlägt, aber bei Anwendung gleicher Molekelmengen von Kupferchlorid und Kochsalz bildet sich kein Chlorür. Bei 70° löst sich sämtliches gebildete Kupfer wieder im Elektrolyten auf, nur bei ganz hohen Stromdichten kann solches noch schwammig erhalten werden. Aus den vorliegenden Untersuchungen ergiebt sich folgendes:

1. Die **Zirkulationsgeschwindigkeit** des Elektrolyten setzt die Stromausbeute in hohem Mafse herunter; sie soll also blofs so grofs gewählt werden, dafs der Elektrolyt seine Zusammensetzung nicht ändert während der Elektrolyse.

2. Ein **Gehalt der Lösung an Salzsäure** wirkt günstig ein auf die Reinheit des Kupfers, aber er setzt die Stromausbeute kolossal

herunter; bei Anwendung von ganz starker Salzsäure beginnt die Stromausbeute wieder etwas zu steigen.

3. Ein **Kochsalzzusatz** ist von sehr vorteilhaftem Einfluſs auf die Reinheit des Kupfers (Chlorürbildung wird ganz vermieden unter Umständen). Die Stromausbeute wird auch vermindert, aber lange nicht in dem Maſse, wie durch Salzsäure. Ein starker Gehalt an Kochsalz macht, daſs die Stromausbeute wieder etwas ansteigt, das Kupfer scheidet sich rein ab, aber an den Kanten und schlieſslich auch auf den Flächen bilden sich federige Kupfergebilde.

4. Ein hoher **Gehalt der Lösung an Kupferchlorid** ist sowohl für die Stromausbeute ungünstig als auch für die Reinheit des Kupfers, indem die Chlorürbildung hierdurch vermehrt wird. Macht man aber den Gehalt an Kupferchlorid allzu gering (bei unseren Versuchen bei ca. 0.05 Molen pro Liter), so wird das ausgeschiedene Kupfer schwammig.

5. **Temperaturerhöhung** wirkt sowohl ungünstig auf die Stromausbeute als auch auf die Reinheit des Kupfers. Doch darf man auch nicht zu tief dabei gehen, da sonst das Kupfer schwammig ausfällt.

6. **Vermehrung der Stromdichte** läſst die Stromausbeute steigen, da die Löslichkeit des Kupfers in dem Elektrolyten nicht wesentlich davon abhängt. Dies gilt so lange, als das FARADAY'sche Gesetz für Kupfer noch annähernd erfüllt ist; bei höheren Stromdichten beginnt dann die Stromausbeute zu sinken, indem Wasserstoff an der Kathode abgeschieden wird.

7. Aus einem Elektrolyten von der Zusammensetzung: 0.1 Mole $CuCl_2$, 0.1 Mole HCl und 0.4 Mole NaCl konnte ein Kupferniederschlag erhalten werden von dem Reinheitsgrad 99.90—99.98% Kupfer.